

4/4/3

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

IM- \*Image available\*

AA- 1996-438403/199644|

XR- <XRAM> C96-137750|

XR- <XRPX> N96-369460|

TI- Image formation - comprises applying cationic material contg. liq. to  
recorded medium then applying ink contg. cationic material by discharge  
from orifice giving good printing quality and image density|

PA- CANON KK (CANO )|

NC- 001|

NP- 001|

PN- JP 8216499 A 19960827 JP 9546607 A 19950213 199644 B|

AN- <LOCAL> JP 9546607 A 19950213|

AN- <PR> JP 9546607 A 19950213|

FD- JP 8216499 A B41M-005/00|

LA- JP 8216499(37)|

AB- <BASIC> JP 8216499 A

Image formation comprises: (A) applying liq. compsn. contg. at  
least cationic material to a recorded medium; and (B) applying ink  
contg. at least cationic material on a recorded medium by discharging  
from an orifice as ink drops according to recording signals. The ratio  
of the liq. compsn. applied on or near the image forming region and the  
ink is 1:10-8:10 per area unit of the recorded medium.

ADVANTAGE - The image formation forms colour images with good  
anchorage properties, printing quality, sufficient image density and  
high solid image uniformity. They can be prevented from bleeding and  
have good colour reproducibility and water resistance.

Dwg.1/8|

DE- <TITLE TERMS> IMAGE; FORMATION; COMPRISE; APPLY; CATION; MATERIAL;  
CONTAIN; LIQUID; RECORD; MEDIUM; APPLY; INK; CONTAIN; CATION; MATERIAL;  
DISCHARGE; ORIFICE; PRINT; QUALITY; IMAGE; DENSITY|

DC- G05; P75; T04|

IC- <MAIN> B41M-005/00|

IC- <ADDITIONAL> B41J-002/01; C09D-011/00|

MC- <CPI> G05-F03|

MC- <EPI> T04-G02; T04-G07|

FS- CPI; EPI; EngPI||

?

COST

\$37.41 Estimated total session cost 0.598 DialUnits

?

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 1 6 4 9 9

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 8 月 2 7 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B41M 5/00			B41M 5/00	A
				E
B41J 2/01			C09D 11/00	PSZ
// C09D 11/00	PSZ		B41J 3/04	101 Y

審査請求 未請求 請求項の数 1 5 F D ( 全 3 7 頁 )

(21) 出願番号 特願平 7 - 4 6 6 0 7  
(22) 出願日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 2 月 1 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 0 0 7  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
(72) 発明者 高橋 勝彦  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72) 発明者 佐藤 真一  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72) 発明者 小笠原 幹史  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 ( 外 1 名 )  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、これを用いた画像形成装置及び画像形成物

(57) 【要約】

【目的】 インクジェット記録において、定着性及び印字品位に優れ、画像濃度が十分でベタ画像の均一性が高い、特にブリーディングが防止され、色再現性が良好な耐水性に優れた高精細なカラー画像を提供し得る画像形成方法の提供。

【構成】 少なくともカチオン性物質を含有する液体組成物を付着させて被記録媒体上に付与する過程 ( A ) と、少なくともアニオン性物質を含有するインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として吐出させて被記録媒体上に付与する過程 ( B ) とを有する画像形成方法において、被記録媒体上の画像形成領域又は画像形成領域とその近傍に付与された液体組成物及びインクの被記録媒体の単位面積当たりの付与量の比が、液体組成物：インク＝1：10～8：10であることを特徴とする画像形成方法、画像形成装置及び画像形成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともカチオン性物質を含有する液体組成物を付着させて被記録媒体上に付与する過程

(A) と、少なくともアニオン性物質を含有するインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として吐出させて被記録媒体上に付与する過程 (B) とを有する画像形成方法において、被記録媒体上の画像形成領域又は画像形成領域とその近傍に付与された液体組成物及びインクの被記録媒体の単位面積当たりの付与量の比が、下記の関係を有することを特徴とする画像形成方法。

液体組成物：インク＝1：10～8：10

【請求項 2】 被記録媒体上に付着させる液体組成物の画素数が、被記録媒体上に付着させるインクの画素数の 10～80% の範囲となる様に制御されている請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 過程 (A) 及び過程 (B) を共にインクジェット記録方式によって実行し、且つ液体組成物の吐出量がインクの吐出量よりも少なく構成されている請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 被記録媒体上に付着させる液体組成物の画素数がインクの画素数の 10～80% の範囲となる様に制御され、且つインクジェット記録方式によって付与する液体組成物の吐出量がインクの吐出量よりも少なく構成されている請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 インク中に、少なくともアニオン性基を有する染料が含有されている請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 インク中に、少なくとも 1 個の COOH 基又は COSH 基を有する染料が含有されている請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 インク中に少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されている請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 液体組成物に含有されているカチオン性物質が、低分子量のカチオン性化合物である請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 液体組成物に含有されるカチオン性物質が、高分子量のカチオン性化合物である請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 10】 GPC を使用して測定したカチオン性物質の分子量分布のピークが、分子量 1,000 以下の領域及び 1,500 以上 10,000 以下の領域に少なくとも 1 つずつ存在する液体組成物が用いられる請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 11】 過程 (A) を過程 (B) に先立って行う請求項 1～10 に記載の画像形成方法。

【請求項 12】 過程 (A) を過程 (B) の後に行う請求項 1～10 に記載の画像形成方法。

【請求項 13】 過程 (B)、過程 (A)、過程 (B) を順次実施する請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 14】 請求項 1～請求項 13 に記載の画像形成方法によって形成されたことを特徴とする画像形成物。

【請求項 15】 請求項 1～請求項 13 に記載の画像形成方法を適用したことを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に、被記録媒体としての普通紙に対するカラー画像の形成において生じるブリーディングを低減し、ベタ均一性や定着性を損なうことなく耐水性に優れた高品位の画像を得る技術に関し、とりわけインクジェット記録方式を利用した画像形成方法、これを用いた画像形成装置及び画像形成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。特に、特公昭 61-59911 号公報、特公昭 61-59912 号公報、特公昭 61-59914 号公報において開示された、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することが出来、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することが出来る。

【0003】 しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水を主成分とし、これに乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤が含有されたものが一般的である為、このようなインクを用いて被記録媒体に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、被記録媒体としての記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生する等の問題を生じていた。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、ある色のインクが記録紙に完全に定着される以前に複数の色のインクが次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分で色が滲んだり、不均一に混ざり合っ (以下、この現象を「ブリーディング」と呼ぶ)、満足すべき画像が得られないという問題があった。

【0004】 これに対し定着性を高める手段として、特開昭 55-65269 号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。又、特開昭 55-66976 号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、インク中に界面活性剤等を添加する前者の方法では、記録紙へのインクの浸透性が高まり、インクの定着性やブリーディングについてはある程度向上するものの、インク中の色材も記録紙の奥深くまで浸透して

しまう為、画像濃度及び彩度が低下する等の不都合が生じる。その他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする等の問題も発生する。一方、揮発性溶剤を主体としたインクを用いる後者の方法の場合には、上記した前者の場合と同様の不都合が生じるのに加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く、好ましくなかった。

【0005】更に、上述した問題を改善する為に、記録画像を記録する為のインクの噴射に先立ち、被記録媒体上に予め画像を良好にせしめる液体組成物を付与しておく方法が提案されている。例えば、特開昭63-60783号公報には、塩基性ポリマーを含有する液体組成物を付着させた後、アニオン染料が含有されたインクによって記録する方法が開示されており、特開昭63-22681号公報には、反応性化学種を含む第1の液体組成物と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体組成物を被記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に特開昭63-299971号公報には、1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有するインクで記録する方法が開示されている。又、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有したインクで記録する方法が開示されている。又、更に特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体組成物をインクの記録に先立って付与するという方法が開示されている。

【0006】上記の何れの方法も、染料自体の析出により画像の滲みの抑制や耐水性を向上させ様とするものであるが、インクドットが、染料凝集によって液体組成物を使用しない場合よりも小さくなる為、インクの吐出量のばらつきや着弾位置のばらつき等の画像に対する影響を受け易くなり、画像のベタ均一性が低下し易くなるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の実情に鑑み下記に挙げる5点の課題を解決する為になされたものである。即ち、普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題として下記の2点が挙げられ、

① 良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること。

② 十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと。

特に、普通紙に対するカラー画像形成時においては、上記の点に加えて下記の3点が課題として挙げられる。

③ ブリーディングを防止すること。

④ 色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること。

⑤ 記録画像の耐水性を完全にすること。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明により解決される。即ち、本発明は、少なくともカチオン性物質を含有する液体組成物を付着させて被記録媒体上に付与する過程(A)と、少なくともアニオン性物質を含有するインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として吐出させて被記録媒体上に付与する過程

(B)とを有する画像形成方法において、被記録媒体上の画像形成領域又は画像形成領域とその近傍に付与された液体組成物及びインクの被記録媒体の単位面積当たりの付与量の比が、下記の関係を有することを特徴とする画像形成方法、これを用いた画像形成装置及び画像形成物である。

液体組成物：インク＝1：10～8：10

【0009】

【作用】本発明では、インクの画像形成領域内又は画像形成領域とその近傍に付与された液体組成物の被記録媒体の単位面積当たりの付与量と、インクのそれとの比が、液体組成物：インク＝1：10～8：10の関係を有する。この様にすることによって、液体組成物とインクとの付与量を1：1で対応させ、同じ付与量で被記録媒体上の画像形成領域に付与した場合と比較し、以下の様な効果が挙げられる。

(1) 液体組成物のインク消費量の低減。

(2) 液体組成物をインクジェットで間引いて付与した場合におけるヘッドの耐久性の向上。

(3) 得られる画像のベタ画像の均一性の向上。

(3)については、液体組成物をインクと共に記録の際に使用した場合には、染料の凝集により生じるインクドットの径の減少を最小限に抑制することが出来る結果、従来、液体組成物を共存させた場合に生じていたインクの吐出量のバラツキや着弾位置のバラツキ等によって生じる画像への影響が有効に防止される為と考えられる。

【0010】更に、本発明においては、液体組成物中のカチオン性物質とインク中のアニオン性物質とが下記に述べる作用を発揮することによって、前述した従来技術の課題の解決が図られる。本発明では、液体組成物中のカチオン性物質とインク中のアニオン性物質とが被記録媒体上で混合し凝集体を形成するが、特に好ましくはこの際に、GPCを使用して測定した分子量分布のピークが、分子量1,000以下の領域、及び分子量1,500以上10,000以下の領域に少なくとも1つずつ存在するカチオン性物質を使用する。

【0011】この様なカチオン性物質を使用した場合を例にとりて、以下にその作用について述べると、本発明では、画像形成に際し、液体組成物とインクとが被記録媒体上或いは被記録媒体に浸透した位置で混合される結果、反応の第1段階として、液体組成物中に含まれる分子量分布のピークが分子量1,000以下にある様な低

分子量のカチオン性化合物と、インク中に含まれているアニオン性基を有する水溶性染料又は顔料インク中のアニオン性化合物とがイオンの相互作用により会合を起こし、会合体を生じ瞬間的に溶液相から分離を起こす。この際、顔料インクにおいては分散破壊が起こり、顔料の凝集体が出来る。

【0012】次に反応の第2段階として、上述した水溶性染料又は顔料インク中のアニオン性化合物と低分子量のカチオン性化合物の会合体又は顔料の凝集体は、液体組成物中に含まれている分子量分布のピークが分子量1,500以上10,000以下にある様な高分子量のカチオン性化合物の分子中に吸着される為に、染料インクにおいては会合で生じた染料の凝集体、又は顔料インクにおいては顔料の凝集体のサイズが更に大きくなる為、被記録媒体である記録紙の繊維の隙間に入り込みにくくなる結果、固液分離した液体部分のみが該記録紙中に浸み込み、良好な印字品位と定着性の両立が達成される。又、同時に、上述した様なメカニズムにより生成される凝集体は粘性が大きい為、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述したフルカラーの画像形成時の様に、隣接したドットが異色のインクで形成され、且つ完全には各ドットが定着していなかったとしても、互いに混じり合う様なことはなく、ブリーディングも起こらない。又、上記した凝集体は本質的に水不溶性である為、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。

#### 【0013】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて、本発明を更に詳しく説明する。本発明の画像形成方法は、少なくともカチオン性物質を含有する液体組成物を付着させて被記録媒体上に付与する過程(A)と、少なくともアニオン性物質を含有するインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として吐出させて被記録媒体上に付与する過程(B)とを有し、被記録媒体上の画像形成領域又は画像形成領域とその近傍に付与された液体組成物及びインクの被記録媒体の単位面積当たりの付与量の比が、液体組成物：インク=1：10～8：10の関係を有することを特徴とする。

【0014】本発明において上記の液体組成物及びインクの付与量の比は、前記した様に、具体的には以下の様な方法により制御する。

(1)被記録媒体上に付着させる液体組成物の画素数を被記録媒体上に付着するインクの画素数の10～80%の範囲となる様に制御する。

(2)液体組成物とインクの付与を共にインクジェット記録方式で行い、その際に液体組成物の吐出量をインクの吐出量よりも小さくなる様に制御する。或いはこれらの①及び②を組み合わせる。

(3)被記録媒体上に付着させる液体組成物の画素数を被記録媒体上に付着するインクの画素数の10～80%の範囲となる様に制御し、且つ液体組成物とインクの被

記録媒体上への付与と共にインクジェット記録方式によって行い、その際の液体組成物の吐出量画インクの吐出量よりも小さくなる様に制御する。

【0015】図9に、上記(1)の方法について模式的且つ例示的に説明する図を示した。例えば、被記録媒体上に付与する液体組成物の画素数を、被記録媒体上に付与するインクの画素数の50%にする場合には、4×4のインクの画像形成領域に対し、図9に示した様に、インクの画素数の50%に液体組成物を重ねて付与する。尚、図9中、○で示した部分は液体組成物を付与する部分を意味し、●で示した部分は液体組成物を付与しない部分を意味する。

【0016】又、上記(2)について、簡単に説明すると、例えば、インクジェット記録方式で液体組成物及びインクの吐出を行う場合に、インクの記録を吐出量40pl/dotで行う場合には、液体組成物の吐出量を4～32pl/dotに設定して、被記録媒体上のインクの画像形成領域或いは画像形成領域とその近傍に液体組成物を付与する。尚、本発明において被記録媒体上の画像形成領域とは、インクのドットが付着する被記録媒体上の領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1～5ドット程度離れた被記録媒体上の領域を示す。上記(3)については、(1)と(2)の組み合わせである。

【0017】次に本発明で使用する液体組成物について説明する。本発明で使用する液体組成物には、少なくともカチオン性物質が含有されている。使用されるカチオン性物質は、①低分子量のカチオン性化合物、或いは②高分子量のカチオン性化合物であればよいが、より好ましくは、③GPCを使用して測定したカチオン性物質の分子量分布のピークが、分子量1,000以下の領域及び1,500以上10,000以下の領域に少なくとも1つずつ存在するカチオン性化合物が使用される。

【0018】上記①の低分子量のカチオン性化合物の具体例としては、例えば、1級、2級及び3級アミン塩型の化合物、具体的にはドデシルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルベンジルトリメチルクロライド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド等；ピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリルアミン等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】更に本発明では、この場合に、ある pH 領域においてカチオン性を示す両性界面活性剤も使用することが出来る。より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤； $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ドデシルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論、これらの両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下の pH になる様に液体組成物を調整するか、被記録媒体上でインクと混合した場合に該等電点以下の pH になる様に調整するかの何れかの方法をとる必要がある。以上、低分子量のカチオン性化合物の例を挙げたが、本発明で使用する事の出来る化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。

【 0 0 2 0 】上記②の高分子量のカチオン性化合物の具体例としては、例えば、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン、及びこれらの塩酸或いは酢酸等の酸による中和物又は部分中和物を挙げる事が出来るが、勿論これらに限定されるわけではない。

【 0 0 2 1 】又、本発明においては、上記の高分子量のカチオン性化合物として、高分子量のノニオン性化合物の一部をカチオン化した化合物を用いてもよい。この様なものとしては、具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート 4 級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド 4 級塩との共重合体等を挙げる事が出来るが、勿論これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。更に、上述した高分子物質及びカチオン性の高分子物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルジョンの様な分散体であっても構わない。

【 0 0 2 2 】以下、上記③に挙げたカチオン性化合物について具体的に説明する。分子量分布のピークが分子量 1, 0 0 0 以下の領域にあるカチオン性化合物としては、上記の①で挙げた低分子量のカチオン性化合物の中から適宜選択して使用することが出来る。尚、本発明において、分子量分布のピークが分子量 1, 0 0 0 以下の低分子量のカチオン性化合物としては、分子量の分布においては単分散に近いものが多く使用出来る。分子量の分布がない化合物については、通常の化学式から求められる分子量を分子量分布のピークの位置と考える。

【 0 0 2 3 】分子量分布のピークが分子量 1, 5 0 0 以上 1 0, 0 0 0 以下の領域にあるカチオン性化合物としては、②で既述した高分子量のカチオン性化合物の中から適宜に選択して使用することが出来る。この分子量分布のピークが分子量 1, 5 0 0 以上 1 0, 0 0 0 以下の領域にある高分子量のカチオン性化合物、例えば、高分子量のポリアリルアミンの本発明における作用及び効果

については既述の通りである。即ち、液体組成物とインクとの反応の第 2 段階として、高分子量のカチオン性化合物は、染料又は顔料インク中のアニオン性化合物と低分子量のカチオン性化合物との会合体又は顔料の凝集体を分子中に吸着せしめてこれらのサイズを更に大きくすることにより、被記録媒体である記録紙の繊維の隙間にそれらを入り込みにくくし、固液分離した液体部分のみを該記録紙中に浸み込ませることで印字品位と定着性の両立を達成させる。尚、この場合、分子量分布のピークが、分子量 1, 5 0 0 以上 1 0, 0 0 0 以下の領域に少なくとも 1 つ存在する高分子量のカチオン性化合物であれば、上記の本発明の効果は十分に発揮される。

【 0 0 2 4 】尚、本発明における高分子物質の分子量とは、特に断らない限り、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) を使用して求めた平均分子量のことをいい、ポリエチレンオキサイド換算の重量平均分子量のことをいう。又、本発明で用いられる液体組成物中に含まれるカチオン性物質の分子量分布は、予め各々単独で GPC 測定を行ってもよいし、液体組成物そのものの分子量分布を測定した後、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料が含まれたインクを十分な量用いて、該インクと液体組成物とをビーカー内で混合攪拌し、沈澱物を取り除いた後に再び GPC 測定を行い、インク混合前とインクを混合して沈澱物を取り除いた後の GPC の測定結果を比較して、インク中の染料によって沈殿して系内から取り除かれた成分の分子量分布から求めてもよい。

【 0 0 2 5 】上記した液体組成物中に含有される①～③に挙げたカチオン性物質の量としては、液体組成物全量に対して 0. 0 5 ~ 2 0 重量% が好適な範囲であり、より好ましくは 0. 5 ~ 5 重量% の範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより最適な範囲を決定する必要がある。又、上記した様な液体組成物中の分子量分布のピークが分子量 1, 0 0 0 以下にある低分子量のカチオン性化合物と、分子量分布のピークが分子量 1, 5 0 0 以上 1 0, 0 0 0 以下にある高分子量のカチオン性化合物の混合割合は、重量基準で 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 5 の範囲である。低分子量のカチオン性化合物の割合が 1 0 : 1 よりも大きいと印字物の耐水性が低下し易く、逆に高分子量のカチオン性化合物の量の割合が 1 : 1 0 よりも大きいとブリーディングの抑制が不十分であり、画像のエッジシャープネスが低下し易い為、好ましくない。

【 0 0 2 6 】次に、本発明で使用する液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明で使用する液体組成物は、上記したカチオン性物質の他に通常、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤からなる。

【 0 0 2 7 】本発明で使用する水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の

10

20

30

40

50

アミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類；その他、グリセリン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、好ましくは液全量に対して5~60重量%、更に好ましくは5~40重量%の範囲である。

【0028】又、本発明で使用する液体組成物には更にこの他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤等の添加剤を適宜配合しても構わない。界面活性剤の選択は、液体組成物の被記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。

【0029】本発明で使用する液体組成物は、無色であるのがより好ましいが、被記録媒体上でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上の様な液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近でのpHが3~12、好ましくは3~8、より好ましくは3~5であり、表面張力が10~60dyne/cm、好ましくは10~40dyne/cmであり、粘度が1~30cpsのものである。

【0030】次に本発明で使用するインクについて説明する。本発明で使用するインクは、少なくともアニオン性物質が含有されているインクが使用されるが、この様なインクとしては、例えば、下記に挙げる3つのインクが好ましく使用することが出来る。

④ 少なくともアニオン性基を有する染料が含有されているインク。

⑤ 少なくとも1個のCOOH基又はCOSH基を有する染料が含有されているインク。

⑥ 少なくともアニオン性化合物と顔料が含有されているインク。

【0031】先ず、上記④に挙げたインクは、色材として少なくともアニオン性基を有する水溶性染料が含有されているが、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤及び酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【0032】本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定されない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基及びカルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然に含まれる。

10 【0033】上記の様な色材として水溶性染料が含有されているインクに含有される水溶性有機溶剤としては、前記した本発明で使用する液体組成物に用いられる水溶性有機溶剤を同様に用いることが出来る。又、これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても同様とする。更に、インクの好適な物性範囲についても、液体組成物の場合と全く同様である。

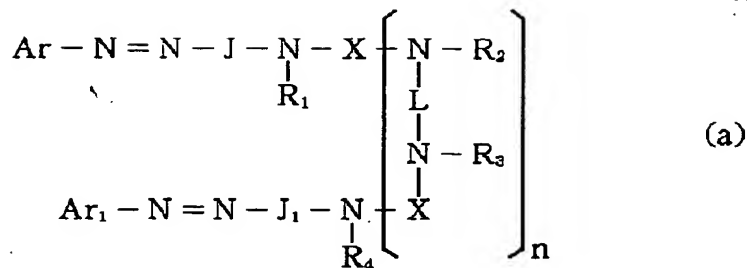
【0034】又、更に本発明をより一層効果的なものとする為には、インク中に上記で説明した各種成分の他に、アニオン性の界面活性剤或いはアニオン性の高分子物質等、アニオン性化合物を添加してもよい。又、両性界面活性剤をその等電点以下のpHに調整して含有してもよい。この際に使用されるアニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般に使用されているものを何れも好ましく使用することが出来る。又、アニオン性の高分子物質の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、或いは高分子物質の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、勿論これらに限定されない。

30 【0035】次に、本発明で使用する前記⑤に挙げた少なくとも1個のCOOH基又はCOSH基を有する染料が含有されているインクについて説明する。かかるインクを使用して画像を形成した場合には、④の一般的な水溶性染料を含有するインクを使用した場合よりも少量の液体組成物で優れた耐水性が得られる為、液体組成物の使用量の低減が図れる。

【0036】⑤のインクに含まれる染料は、少なくとも1個のCOOH基又はCOSH基を有する染料であれば、何れの染料でもよいが、好ましい染料として、下記構造式(a)~(e)で示される染料が挙げられ、具体的には、例示化合物1~33が本発明において好ましく使用される。尚、下記構造式(a)~(e)及び例示化合物1~33の染料において、インク中の好ましい形態としては、COOH基及びCOSH基のうち少なくとも1個がアンモニウム塩となっているものであるが、カウンターイオンとしては、アンモニウムイオンに限定されるわけではなく、ナトリウムイオン、リチウムイオン等、アニオン染料に対するカウンターイオンとして従来より公知のものをいずれも使用することが出来る。

50 【0037】

12

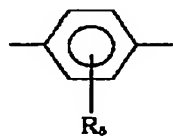


{式中、Ar、Ar<sub>1</sub>は夫々アリール基又は置換アリール基であり、Ar、Ar<sub>1</sub>の少なくとも一つはCOOH基及びCOS<sub>2</sub>H基から選ばれた置換基を少なくとも一つ

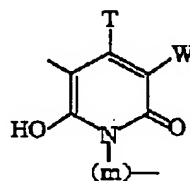
有し、 $J$ 、 $J_1$ は独立的に夫々下式(1)～(3)

10      【 0 0 3 8 】

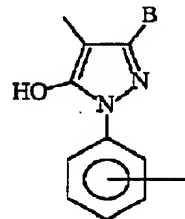
(1)



(2)



(3)

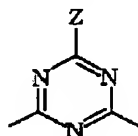


〔式中、各R<sub>1</sub>は独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン基、CN基、ウレイド基及びNHCO R<sub>2</sub>基から選択され、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、Tは独立的にアルキル基であり、Wは独立的に水素原子、CN基、CONR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>基、ビリジニウム基及びCOOH基から選択され、mはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキレン鎖であり、B

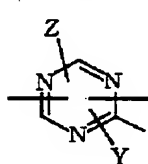
20 は水素原子、アルキル基又はCOOH基であり、R<sub>10</sub>、  
R<sub>11</sub>は夫々独立的に水素原子、アルキル基又は置換アル  
キル基である。] で表される連結基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、  
R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は夫々独立的に水素原子、アルキル基、置換アル  
キル基であり、Lは2価の連結基であり、Xは独立的  
にカルボニル基又は下式(4)~(6)

【 0 0 3 9 】

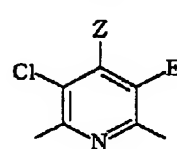
(4)



(5)



(B)



〔式中、ZはOR<sub>1</sub>、SR<sub>1</sub>又はNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>であり、Yは水素原子、塩素原子又はCN基であり、Eは塩素原子又はCN基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は独立的に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕で表される連結基であり、(a)の化合物がSO<sub>2</sub>H基を持たない場合は少なくとも2つのCOOH基及びCOSH基から選ばれた基を有し、(a)の化合物がSO<sub>2</sub>H基を有する場合はCOOH基及びC

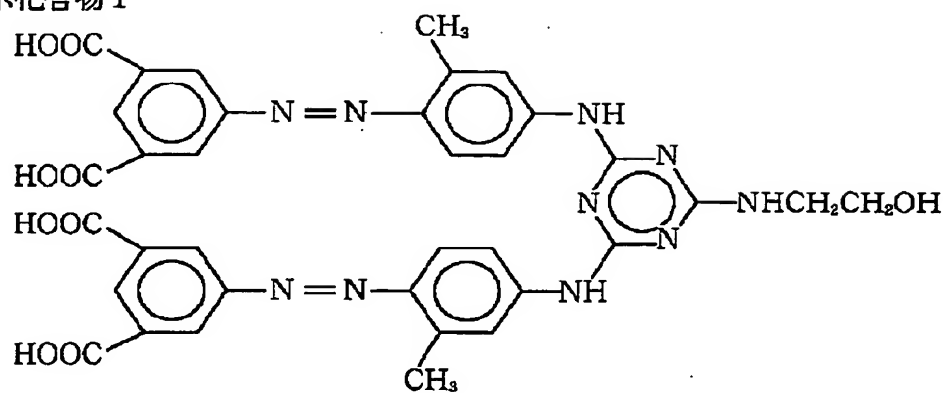
OS<sub>2</sub>H基から選ばれた基が少なくともSO<sub>2</sub>H基の数と同数である。}

【0040】一般式(a)で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基としてAr、Ar<sub>1</sub>が少なくとも1個のカルボキシル基を有するアリール基又は置換アリール基であり、J、J<sub>1</sub>が前記式(1)又は(2)で表される基であり、Xが前記式(4)又は(5)で表される化合物である。一般式(a)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

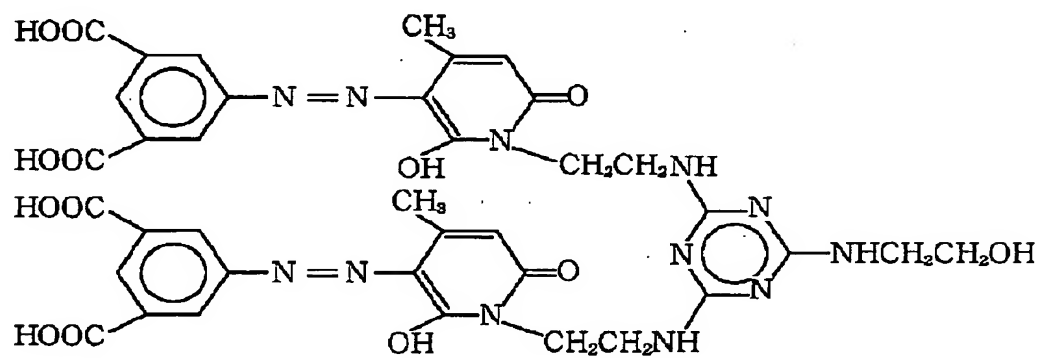
【 0 0 4 1 】



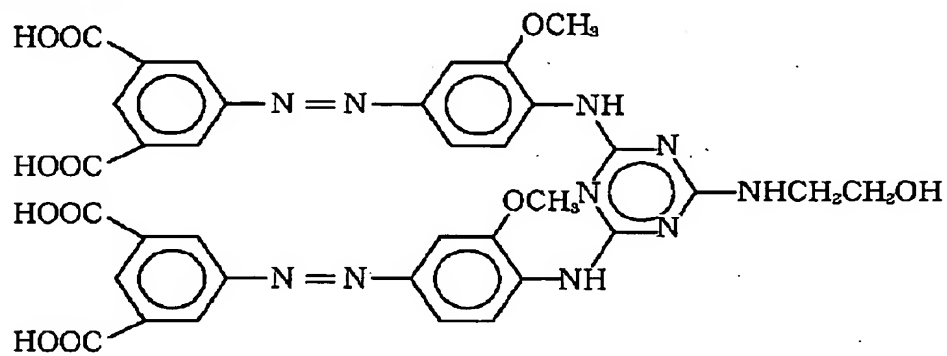
13  
例示化合物 1



例示化合物 2



例示化合物 3

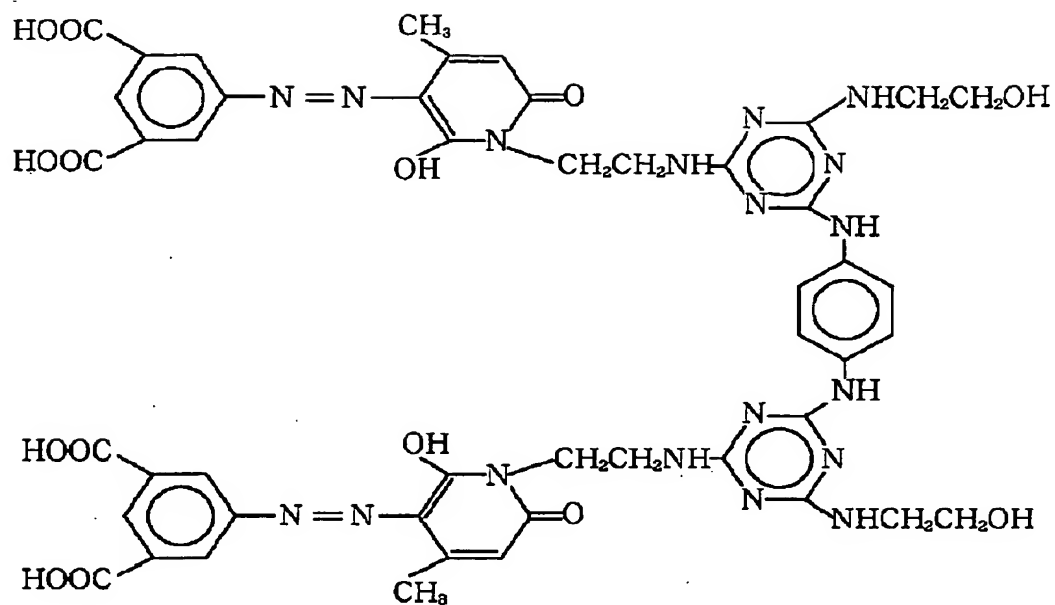


[ 0 0 4 2 ]

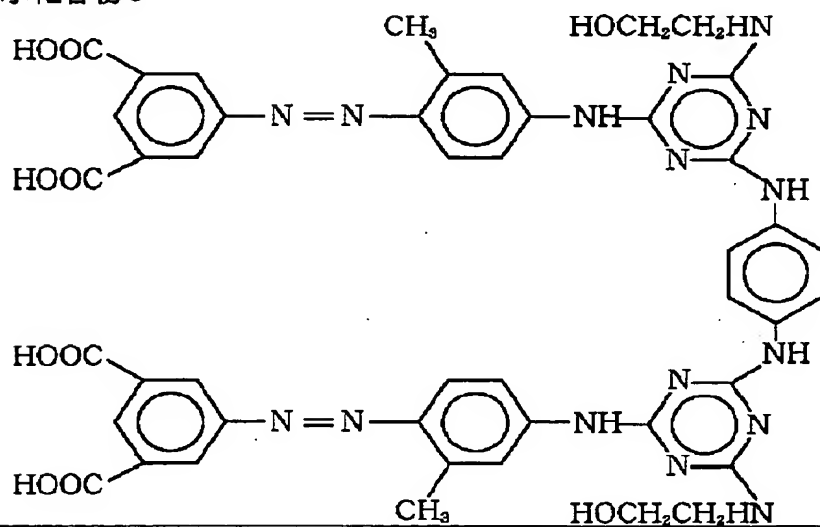
15

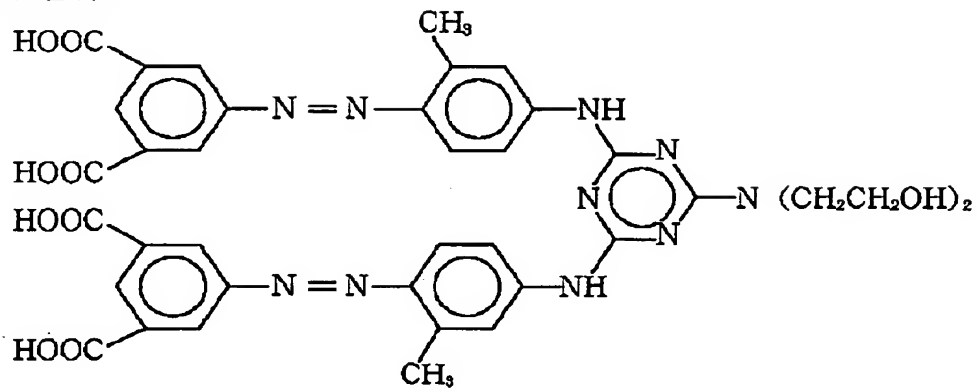
16

例示化合物 4

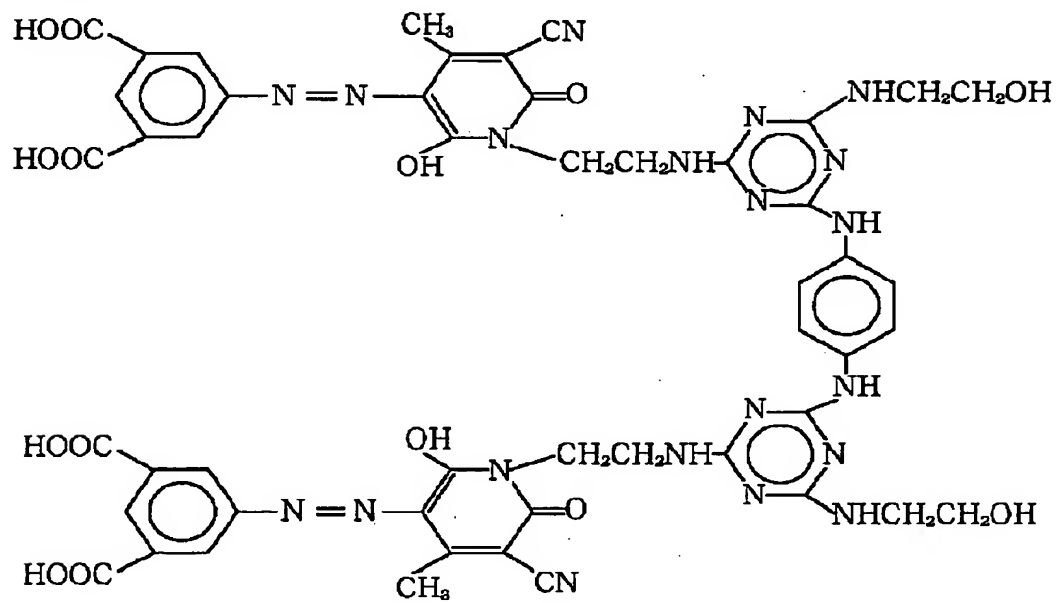


例示化合物 5

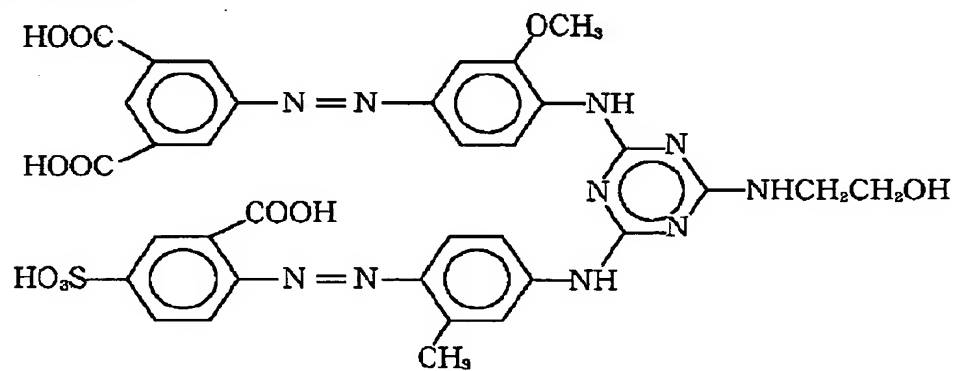


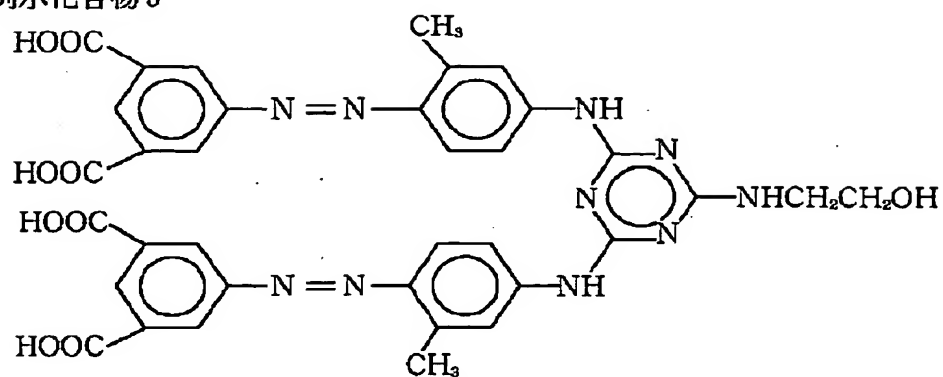
17  
例示化合物 6

例示化合物 7

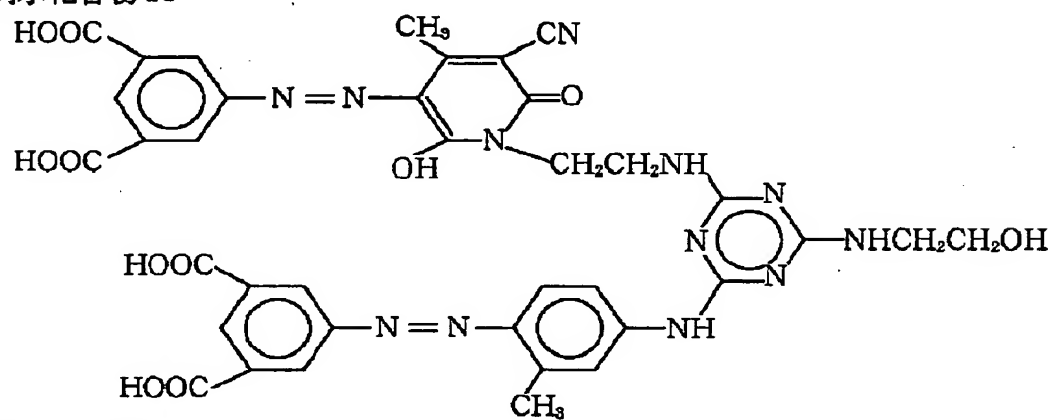


例示化合物 8

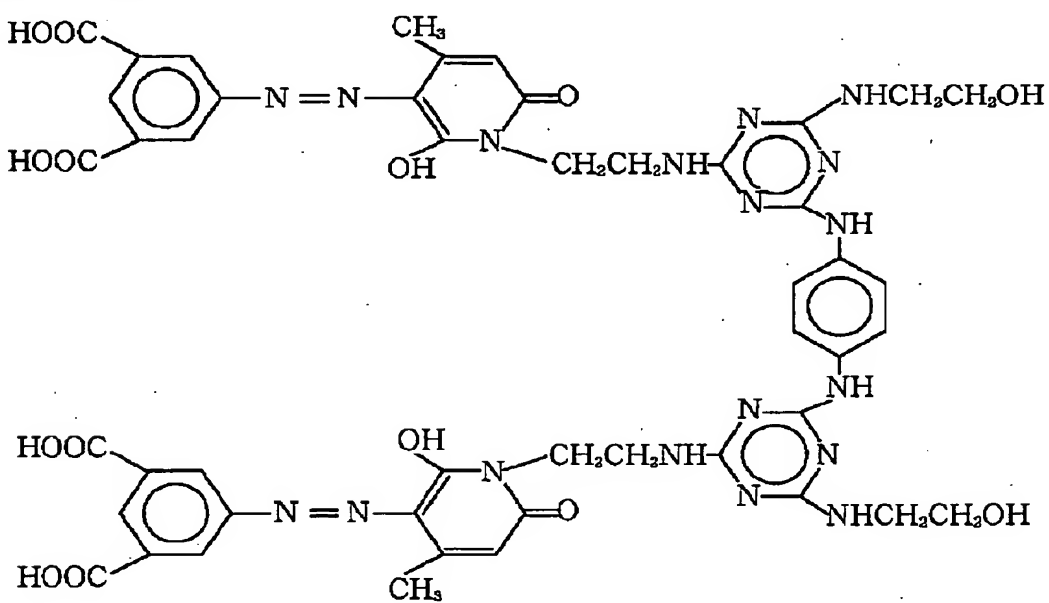


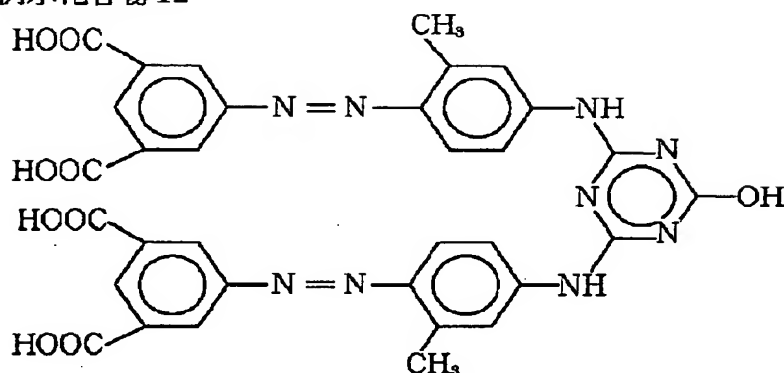
19  
例示化合物 9

例示化合物 10

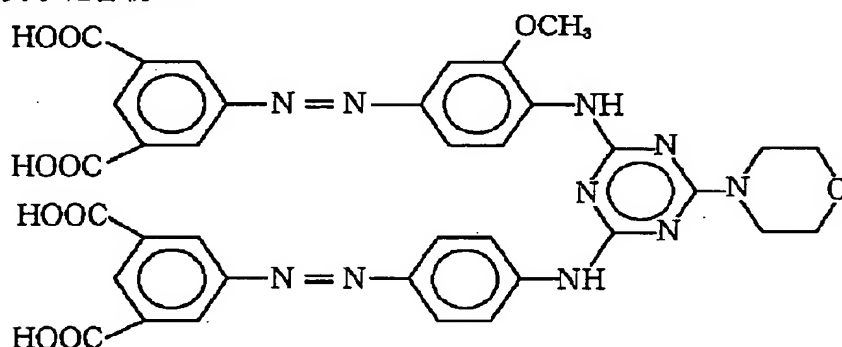


例示化合物 11



21  
例示化合物 12

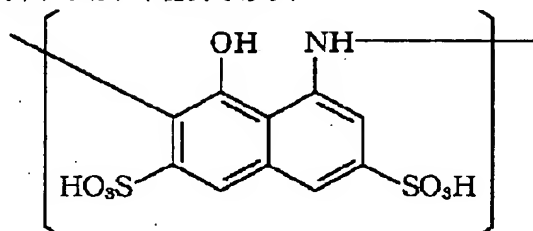
例示化合物 13



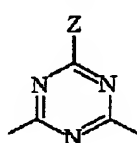
【 0 0 4 6 】



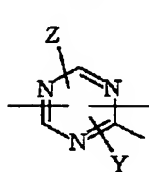
〔式中、Jは、下記式であり、



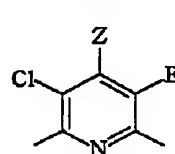
(1)



(2)



(3)



【 0 0 4 8 】〔式中、Zは独立的にNR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、SR<sub>1</sub>又はOR<sub>1</sub>であり、Yは独立的に水素原子、塩素原子、Z、SR<sub>1</sub>又はOR<sub>1</sub>であり、Eは独立的に塩素原子又はCN基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は夫々独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕で表される連結基であり、(b)の化合物はCOOH基及びCOSH基から選ばれ

Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は夫々アリール基又は置換アリール基であり、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>の少なくとも一つはCOOH基及びCOSH基から選ばれた置換基を少なくとも一つ有し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基であり、Lは2価の連結基であり、nは0又は1であり、Xは独立的にカルボニル基又は下式(1)～(3)

【 0 0 4 7 】

40 た基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数である。〕

【 0 0 4 9 】一般式(b)で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基としてAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>が少なくとも1個のカルボキシル基を有するアリール基又は置換アリール基であり、Xがカルボニル基又は前記式(1)又は(2)で表される基を有する化合物である。一般式(b)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 5 0 】

Chemical structures of the fluorescent probe and its isomers are shown. The probe consists of a naphthalene core substituted with a sulfonate group ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), a hydroxyl group ( $\text{OH}$ ), and an azo group ( $\text{N}=\text{N}$ ) linked to a 1,3,5-tricarboxyphenyl group. The naphthalene core is also substituted with a 2-ethanolamino-1H-imidazole-4-yl group ( $\text{NH}$ -imidazole- $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ).

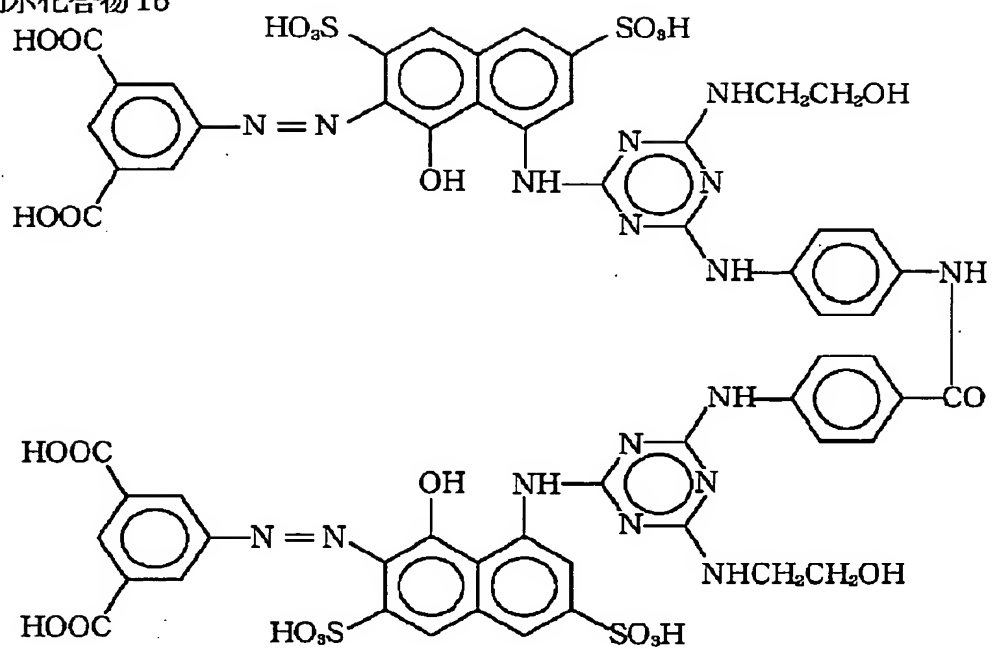
化合物 15

Chemical structure of Compound 15, a bis-azo dye. The structure features two identical units linked by a central biphenyl-4,4'-diyl group. Each unit consists of a naphthalene ring substituted with a sulfonic acid group ( $\text{HO}_3\text{S}$ ) at position 1, a hydroxyl group ( $\text{OH}$ ) at position 2, and an amino group ( $\text{NH}$ ) at position 3. The naphthalene ring is connected via an azo group ( $\text{N}=\text{N}$ ) to a phenyl ring, which also bears a carboxylic acid group ( $\text{HOOC}$ ) at the para position. The amino group at position 3 of the naphthalene ring is linked to a pyrimidine ring, which is further connected to another phenyl ring with a carboxylic acid group ( $\text{COOH}$ ) at the para position. The pyrimidine ring also has a hydroxymethyl group ( $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) at position 6.

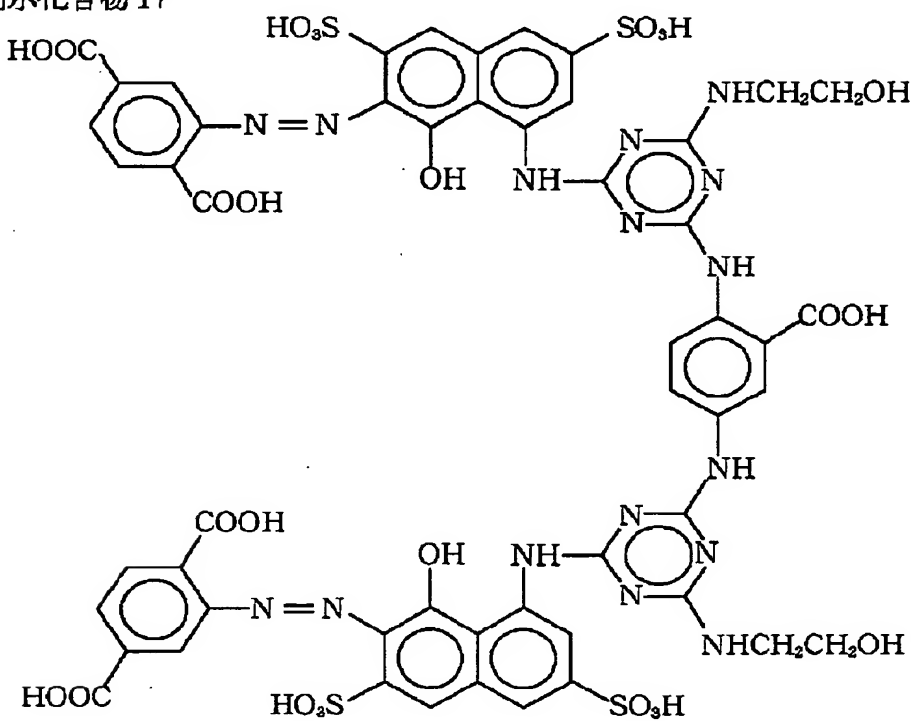
25

26

例示化合物 16

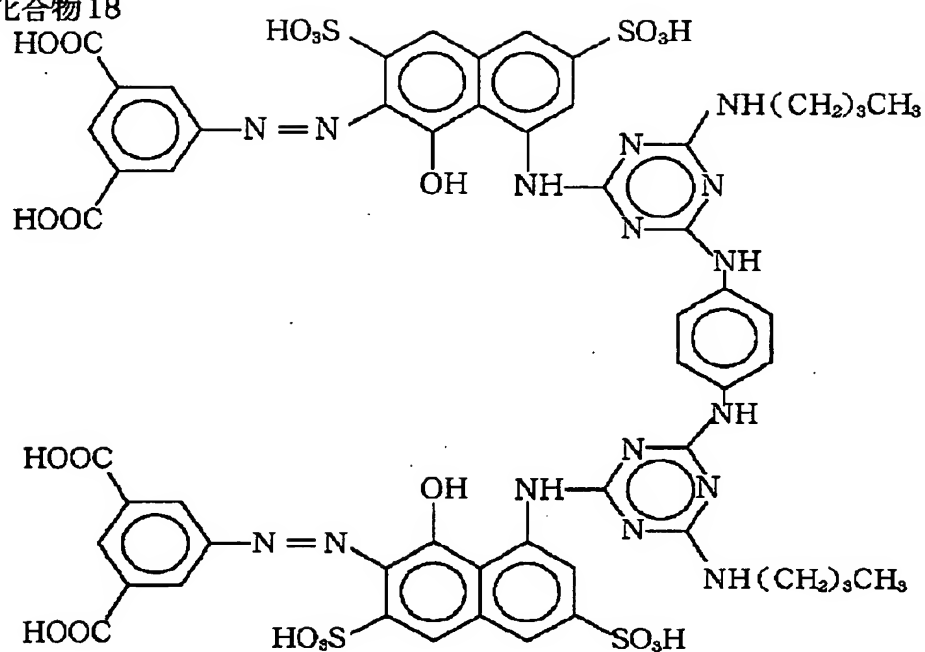


例示化合物 17

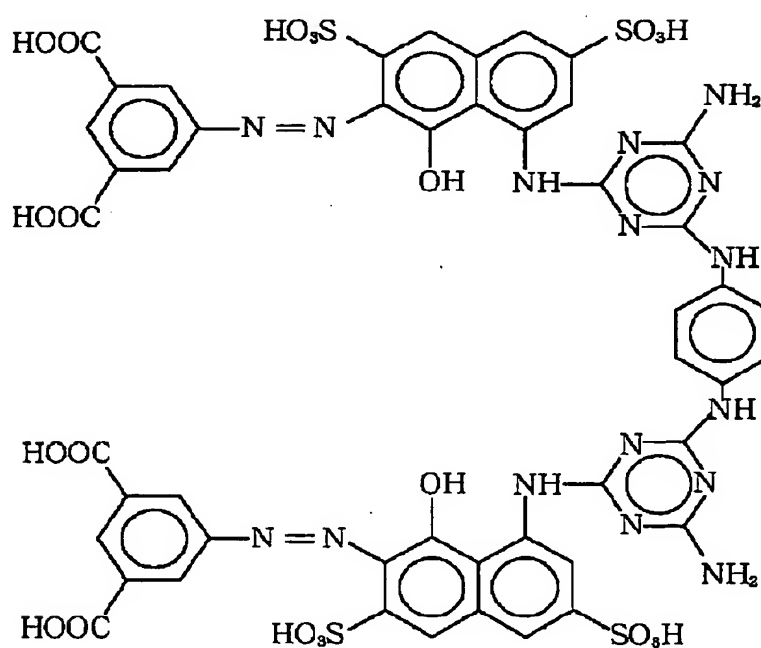


[ 0 0 5 2 ]

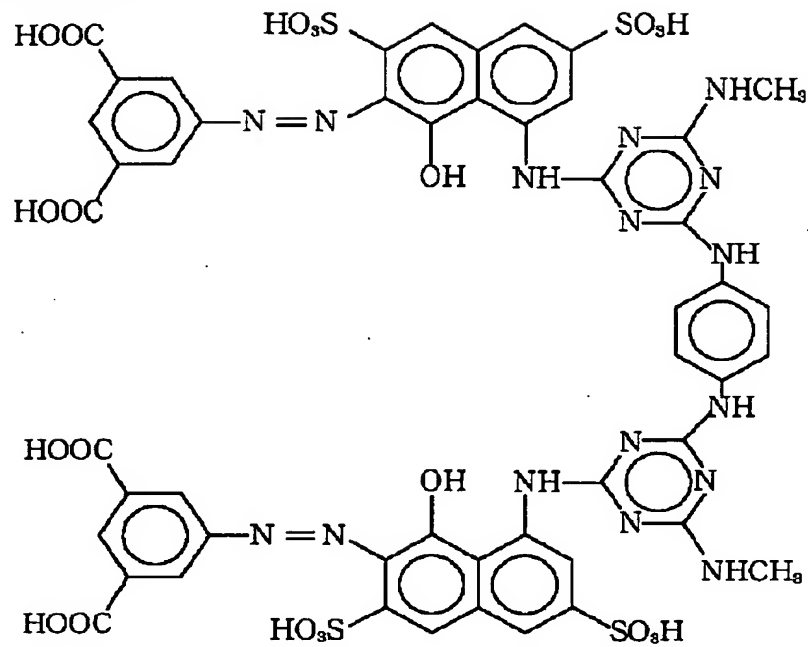
27  
例示化合物 18



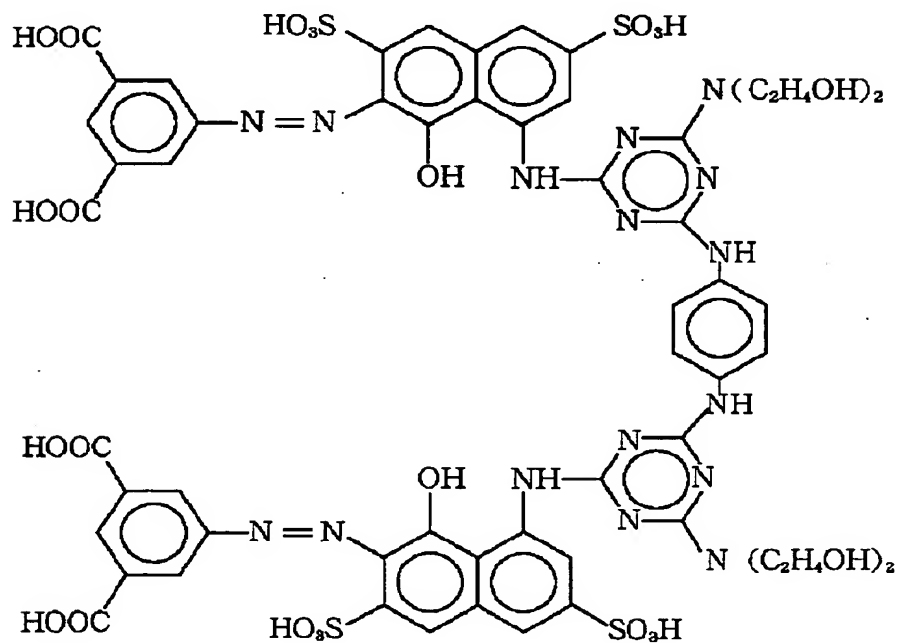
例示化合物 19





29  
例示化合物 20

例示化合物 21



【 0 0 5 4 】

$$Pc(SO_3H)_1(SO_3-NR_1-L-NR_2-X-NR_3-G)_2 \quad (c)$$

{式中、Pcは金属を含有するフタロシアニン核であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は夫々独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、Lは2

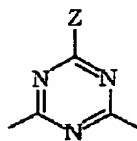
価の連結基であり、Xは独立的にカルボニル基又は下式

( 1 ) ~ ( 3 )

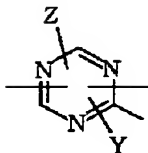
【 0 0 5 5 】

31

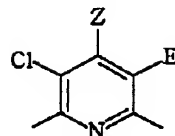
(1)



(2)



(3)



32

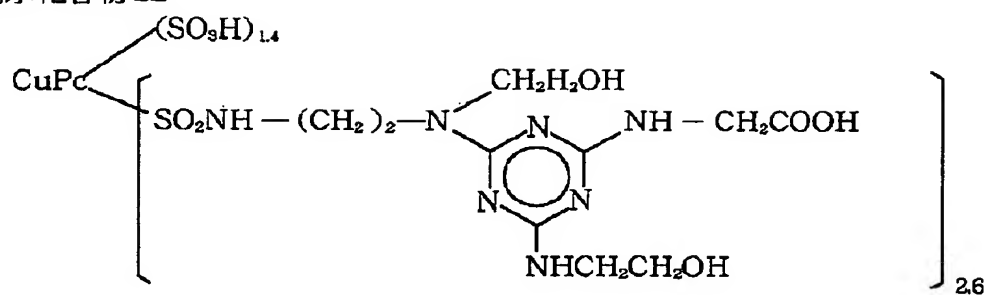
【0056】【式中、Zは独立的に $\text{NR}_t$ 、 $\text{R}_t$ 、 $\text{SR}_t$ 又は $\text{OR}_t$ であり、Yは独立的に水素原子、塩素原子、Z、 $\text{SR}_t$ 又は $\text{OR}_t$ であり、Eは独立的に塩素原子又はCN基であり、 $\text{R}_t$ 、 $\text{R}_s$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は夫々独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は $\text{R}_t$ 及び $\text{R}_s$ はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。EはCO SH基及びCOOH基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基である。】で表される

連結基であり、 $(t+q)$ は3~4であり、(c)の化合物は少なくとも一つの $\text{SO}_3\text{H}$ 基と同数のCO SH基及びCOOH基から選択された基を有する。}

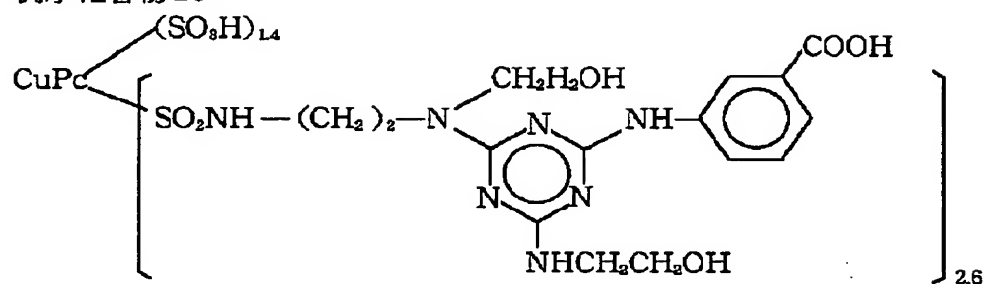
10 【0057】一般式(c)で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基としてXがカルボニル基又は前記式(1)又は(2)で表される基であり、Gがカルボキシル基が少なくとも1個置換された有機酸基を有する化合物である。一般式(c)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【0058】

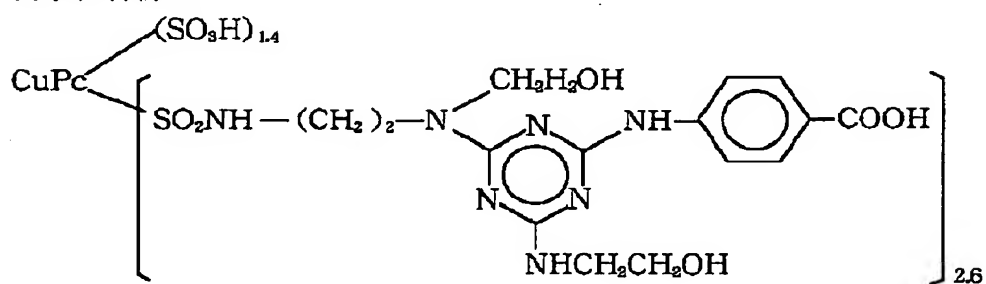
33  
例示化合物 22



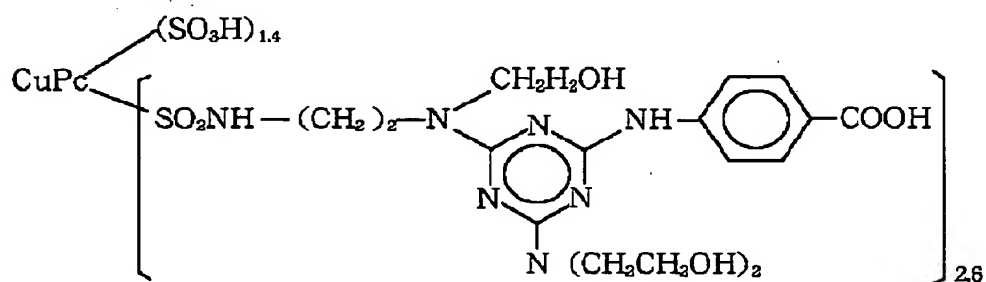
例示化合物 23



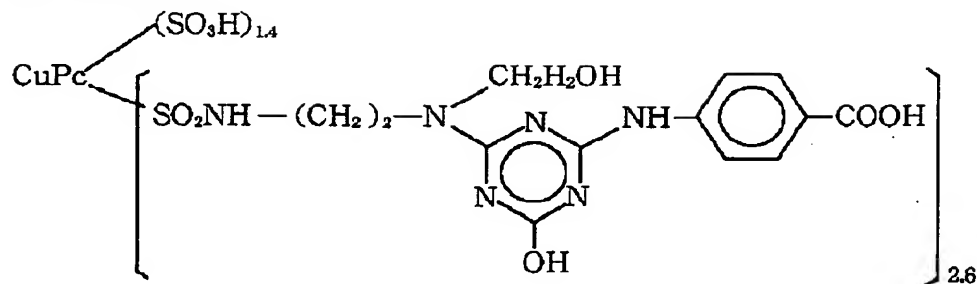
例示化合物 24



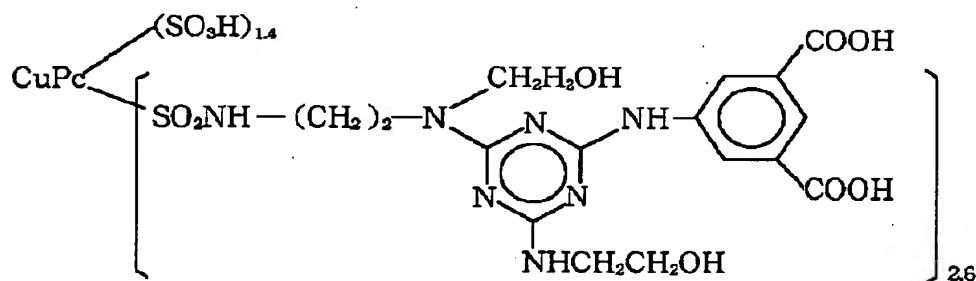
例示化合物 25



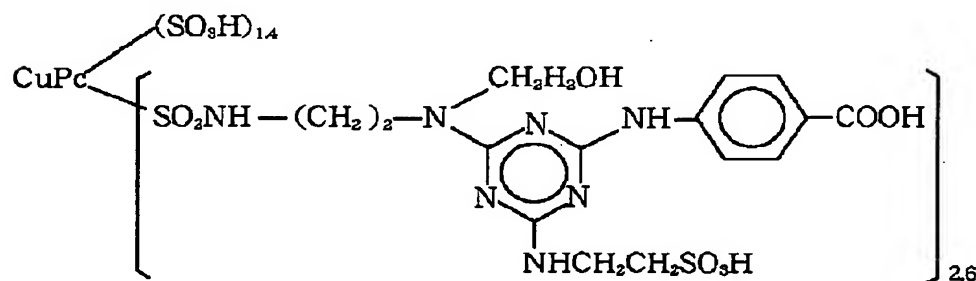
例示化合物 26



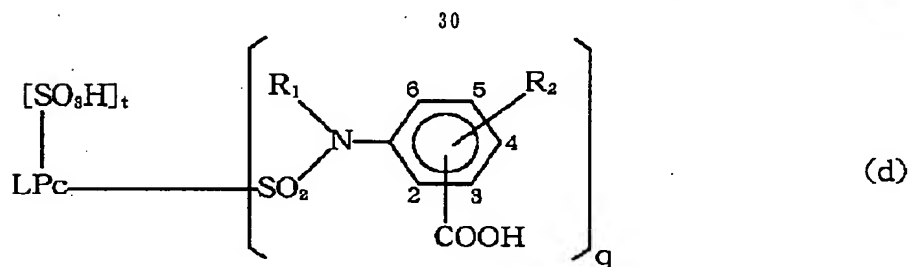
例示化合物 27



例示化合物 28



【 0 0 6 0 】



〔式中Lは金属カチオン又は水素を表し、Pcは3～4の原子価を持つフタロシアニン基、R'は水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、置換アラルキル基を表す。R'は水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は任意の置換アミノ基である。(t+q)は3～4であり、

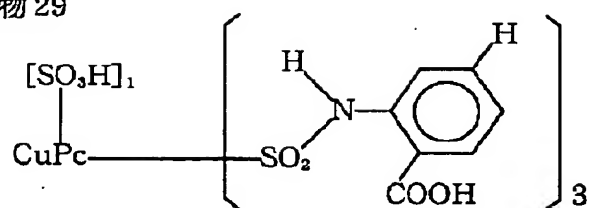
COOHは式(d)中の2、3、5又は6の位置に付くものである。〕

一般式(d)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 6 1 】

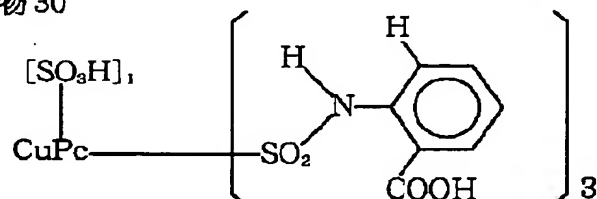
37

例示化合物 29

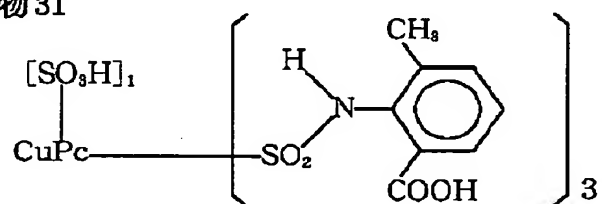


38

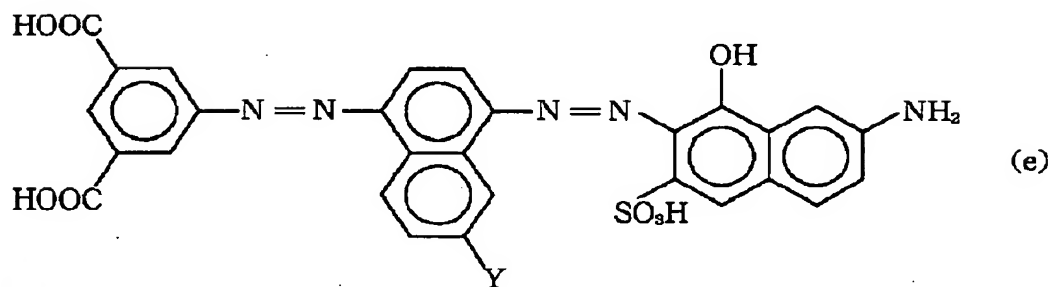
例示化合物 30



例示化合物 31



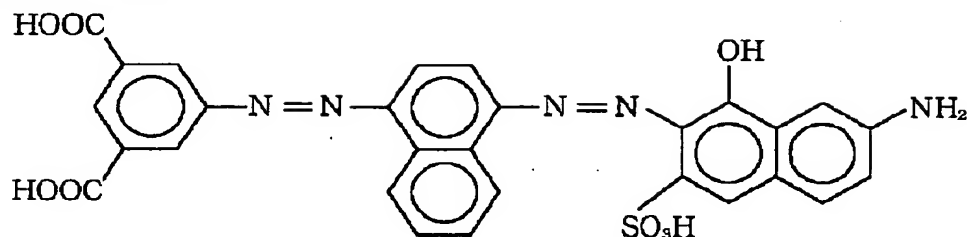
【 0 0 6 2 】

(式中 Y は水素原子又は SO<sub>3</sub>H である。)

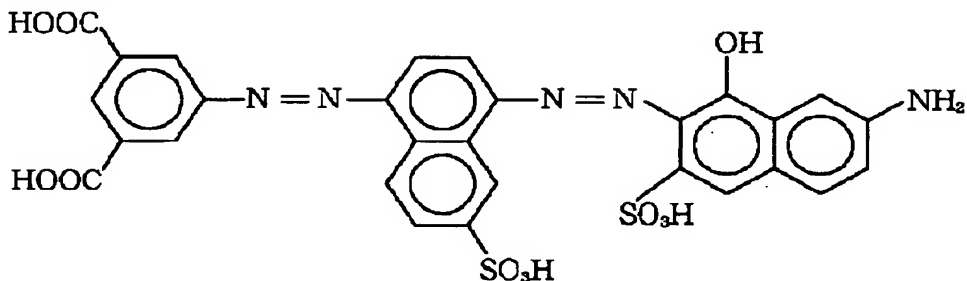
しい化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 6 3 】 一般式 (e) で表される化合物の更に好ま

39  
例示化合物 32



例示化合物 33



【 0 0 6 4 】次に、本発明で使用するインクの別の実施形態である上記⑤に挙げた少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されているインクについて説明する。上記⑤のインクは、顔料及びアニオン性化合物の他、水、水溶性有機溶剤、分散剤、及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含む。ここでアニオン性化合物は、顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がアニオン性化合物でない場合には、別途アニオン性化合物を添加してもよい。勿論、分散剤がアニオン性化合物である場合でも、更にアニオン性化合物を添加しても差し支えない。

【 0 0 6 5 】本発明で使用する事が出来る顔料に特に限定はないが、具体的には以下に挙げる顔料が好適に使用される。先ず、本発明において黒色インクに使用される顔料としてはカーボンブラックが挙げられるが、特にファーンズ法、チャネル法で製造されたものであって、一次粒子径が15～40ミリミクロン、BET法による比表面積が50～300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40～150ml/100g、揮発分が0.5～10%、pH値が2～9等の特性を有するものが好ましく用いられる。この様な特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 40、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN1255（以上、コロムビア製）、REGAL400R、REGAL660R、MOGUL L（以上、キャボット製）、Color Black FW1、COLOR Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等があり、何れも好ましく使用することが出来る。

【 0 0 6 6 】又、イエローインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明の為に新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。上述した顔料は、インク全量に対して好ましくは1～20重量%、より好ましくは2～12重量%の範囲で用いる。

【 0 0 6 7 】又、上記した様な顔料を分散させる為に⑥に挙げたインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどの様なものでも使用することが出来るが、重量平均分子量が1,000～30,000の範囲のものが好ましく、更には、重量平均分子量が3,000～15,000の範囲のものが好ましく使用される。この様

な水溶性樹脂としては、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルキルエステル等の疎水性単量体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれる少なくとも2つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体或いはランダム共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。更に、親水性単量体からなるホモポリマー又はそれらの塩でもよい。又、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、本発明においては、分散材としてアルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で分散も容易であるという利点がある。尚、この様な顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0068】更に、上記した本発明で使用する⑤で挙げた顔料が含有されたインクの場合には、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。この様なものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存安定性に一層優れたインクとすることが出来るので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7~10のpH範囲とするのが望ましい。

【0069】この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉍酸等が挙げられる。

【0070】上記した様な顔料及び分散剤は、水性液媒体中に分散又は溶解される。この際、⑤で挙げた顔料を含有するインクに好適に使用される水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0071】又、水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレン

グリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが特に好ましい。

【0072】更に吐出安定性を得る為には、インク中に、エタノール、或いは、イソプロピルアルコールを1%以上添加することが効果的である。これはこれらの溶剤を添加することによって、インクの薄膜抵抗体上での発泡をより安定に行うことが出来るからと考えられる。しかし、これら溶剤を過剰に加え過ぎると印字物の印字品位が損なわれるという欠点を生じる為、これら溶剤の適切な濃度は3~10重量%程度である。更に、これら溶剤の効果の1つとして、顔料の分散液にこれらの溶剤を添加することによって、分散処理時における泡の発生が抑えられ、効率的に分散処理を行うことが出来る事が挙げられる。⑤の顔料を含有するインク中における上記した様な水溶性有機溶剤の含有量は、一般的にはインク全量に対して3~50重量%、好ましくは3~40重量%の範囲であり、又、水の含有量はインク全量に対して10~90重量%、好ましくは30~80重量%の範囲である。

【0073】インク中に含有させる顔料の分散剤がアニオン性化合物ではない場合には、⑤のインク中にはアニオン性化合物を更に添加する必要がある。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、低分子量のアニオン性界面活性剤が挙げられる。低分子量のアニオン性界面活性剤の具体的な例としては、スルホコハク酸デシル二ナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンドデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙

げられるが、これらに限定される訳ではない。

【 0 0 7 4 】以上の様なアニオン性化合物のインク中の好適な含有量としては、インク全量に対して 0. 0 5 ~ 1 0 重量%の範囲であり、更に好適には 0. 0 5 ~ 5 重量%である。又、本発明で使用する⑥に挙げた顔料が含有されているインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとする為に、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することが出来る。又、色材として上記顔料の他に水溶性染料等を適宜添加することも出来る。

【 0 0 7 5 】この際にインク中に添加させる界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を適宜選択して使用することが出来る。その使用量はインク中に含有させる分散剤の種類により異なるが、インク全量に対して 0. 0 1 ~ 5 重量%程度とするのが望ましい。又、この際、インクの表面張力が 3 0 d y n / c m 以上になる様に界面活性剤の添加量を決定することが好ましい。即ち、インクの表面張力がこれよりも小さい値を示すと、本発明で使用されるインクジェット記録方式による記録においては、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のずれ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

【 0 0 7 6 】上記した成分等からなる本発明で使用する⑥に挙げた顔料インクの作製方法としては、先ず、分散剤である水溶性樹脂、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述する分散手段を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記に掲げた様な成分を加え、攪拌してインクとする。

【 0 0 7 7 】又、分散剤としてアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に塩基を添加することが必要である。この際、樹脂を溶解させる為の Amin 或いは塩基の量としては、樹脂の酸価から計算によって求めた Amin 或いは塩基の量の 1 倍以上を添加することが必要である。尚、Amin 或いは塩基の量は以下の式によって求める。

Amin 或いは塩基の量 ( g ) = ( 樹脂の酸価 × Amin 或いは塩基の分子量 × 樹脂量 ( g ) ) / 5 , 6 0 0

【 0 0 7 8 】更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを 3 0 分間以上行くと分散効率がよい。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進するものである。

【 0 0 7 9 】尚、顔料の分散剤として前記した様なアル

カリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に中和剤として塩基を添加することが必要であるが、この際に使用される塩基類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機 Amin、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

【 0 0 8 0 】上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、この様なものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】次に上述した様に構成されている液体組成物及びインクを被記録媒体上に付与する方法について説明する。本発明は少なくともカチオン性物質を含有する液体組成物を被記録媒体上に付着させる過程（A）と、少なくともアニオン性物質を含有するインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として被記録媒体上に噴射する過程（B）の 2 つの過程を有する。

【 0 0 8 2 】過程（A）は、過程（B）により形成される記録画像の良好な印字品位と定着性の向上の両立を図り、更にブリーディング防止と画像の耐水性の向上の目的で為されるものであり、過程（A）を過程（B）に先立って行っても、過程（B）の後に過程（A）を行っても構わない。どちらの過程を先に行っても、液体組成物中のカチオン性物質とインク中のアニオン性物質とが被記録媒体上で混合し凝集体を形成させるからである。

又、画像濃度の向上及びベタ画像の均一性の向上の観点からは、過程（B）の後に過程（A）を行い、更にそれに続いて過程（B）を行うことが、より好ましい。

【 0 0 8 3 】本発明において過程（A）、即ち、液体組成物を被記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって被記録媒体の全面に付着せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクが付着する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍のみに選択的且つ均一に液体組成物を付着せしめることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。液体組成物を被記録媒体上に付着せしめる方法としては、種々のインクジェット方式を用いることが出来るが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式である。

【 0 0 8 4 】過程（A）を過程（B）に先立って行う場合の液体組成物を被記録媒体に付着せしめてから、インクを付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、本発明をより一層効果的なものにする為



には、数秒以内、特に好ましくは 1 秒以内である。これは、過程 (A) を過程 (B) の後の場合についても同様である。

【0085】次いで、本発明を実施する為の記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドのインクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式が好ましい。その装置の主要部であるヘッド構成例を、図 1、図 2 及び図 3 に示す。ヘッド 13 は、インクを通す溝 14 を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド 15

(図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない。) とを接着して得られる。発熱ヘッド 15 は、酸化シリコン等で形成される保護膜 16、アルミニウム電極 17-1 及び 17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層 18、蓄熱層 19、及びアルミナ等の放熱性の良い基板 20 より成っている。

【0086】インク 21 は吐出オリフィス (微細孔) 22 まで来ており、圧力 P によりメニスカス 23 を形成している。今、アルミニウム電極 17-1 及び 17-2 に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド 15 の n で示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク 21 に気泡が発生し、その圧力でメニスカス 23 が突出し、インク 21 が吐出しインク小滴 24 となり、吐出オリフィス 22 より被記録材 25 に向かって飛翔する。

【0087】図 3 には図 1 に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝 26 を有するガラス板 27 と、図 1 で説明したものと同様の発熱ヘッド 28 を密着して作製されている。尚、図 1 は、インク流路に沿ったヘッド 13 の断面図であり、図 2 は図 1 の A-B 線での断面図である。

【0088】図 4 に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図 4 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッド 65 による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。62 は記録ヘッド 65 の吐出口面のキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド 65 の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63 はブレード 61 に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0089】上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65 は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、6

6 は記録ヘッド 65 を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と摺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部はモーター 68 によって駆動されるベルト 69 と接続 (不図示) している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0090】51 は被記録材を挿入する為の給紙部、52 は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド 65 の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー 53 を配した排紙部へ排紙される。

【0091】上記構成において記録ヘッド 65 が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド 65 の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0092】記録ヘッド 65 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 65 の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド 65 のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド 65 が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0093】図 5 は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ 45 の一例を示す図である。ここで、40 は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針 (不図示) を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44 は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。

【0094】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図 6 に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図 6 において、70 は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部 71 からインク滴として吐出さ

れる構成になっている。

【0095】インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース又はポリビニルアセタールを用いることが本発明にとって好ましい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図3で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0096】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることが出来る。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用出来る。

【0097】さて、本発明の記録方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のインクを吐出するための記録ヘッドである。又、85は無色の液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配

置され、記録信号に応じて、各色のインクを吐出する。又、無色の液体組成物は、例えば、それに先立ち、少なくとも各色のインクが記録紙に付着する部分に予め付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示した様に、1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック及び無色の液体組成物を液流路を分けて行うのも好ましい。勿論、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になる様なヘッドの配置をとってもよい。

#### 【0098】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。文中「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。尚、カチオン性物質の分子量分布のピークは、ポリエチレンオキシド標準でGPC法で測定した。又、顔料が含有されているインク中の分散剤の重量平均分子量については、スチレンポリマーを標準としたGPC法により測定し、分散剤の平均粒径は、動的光散乱法によって測定した。先ず、本発明で使用する液体組成物A～Dの作製について説明する。以下に示す各成分を混合溶解した後、pHをHC1又はNaOHにて7.0に調整し、ポアサイズが0.22μmのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧ろ過し、液体組成物A～Dを得た。液体組成物Aには高分子量のカチオン性物質が、液体組成物Dには低分子量のカチオン性物質が含有されており、液体組成物B及びCには、低分子量のカチオン性物質と高分子量のカチオン性物質が併有されている。

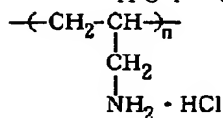
#### 【0099】

##### 〔液体組成物Aの組成〕

・下記の一般式で表わされるポリアリルアミン塩酸塩（商品名：PAA

-HC1-3L、日東紡績製、分子量分布のピーク=約1万）

1部



・ジエチレングリコール

5部

・エチレングリコール

5部

・イオン交換水

89部

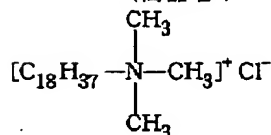
#### 【0100】

##### 〔液体組成物Bの組成〕

・下記式で表わされるステアリルトリメチルアンモニウムクロライド

（商品名：コータミン86P、花王製）

1部



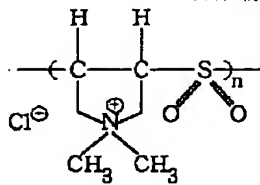
・下記の一般式で表わされるポリアミンスルホン酸塩（商品名：PAS-A

49

50

- 1、日東紡績製、分子量分布のピーク = 2, 0 0 0)

4 部



・チオジグリコール

1 0 部

・イオン交換水

8 5 部

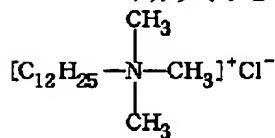
【 0 1 0 1 】

10

[液体組成物 C の組成]

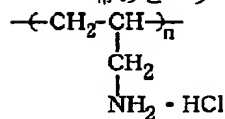
・下記式で表わされるドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (商品名 : カチオン B B、日本油脂製)

2 部



・下記一般式で表わされるポリアリルアミン塩酸塩 (自社で合成、分子量分布のピーク = 8, 5 0 0)

2 部



・チオジグリコール

1 0 部

・イオン交換水

8 6 部

尚、ポリアリルアミン塩酸塩 (自社合成) は、機能材料 V o 1. 5, 2 9 ( 1 9 8 6 ) に記載の方法に基づき合成を行った。

【 0 1 0 2 】 [液体組成物 D の組成] 液体組成物 B の組成からポリアリルアミンスルホン酸塩を除き、イオン交換水を 8 5 部から 8 9 部に変えた以外は液体組成物 B と同じ組成とした。

【 0 1 0 3 】 インクの作製

次に、本発明で使用するインク 1 ~ 4 の作製について説

(イエローインク Y 1 の組成)

・ C. I. ダイレクトイエロー 1 4 4

2. 5 部

・チオジグリコール

1 0 部

・アセチレノール E H (川研ファインケミカル製アセチレングリコール E O 付加物)

1 部

・イオン交換水

8 6. 5 部

(マゼンタインク M 1 の組成) C. I. ダイレクトイエロー 1 4 4 を C. I. アシッドレッド 3 5 に代えた以外はイエローインク Y 1 と同じ組成とした。

【 0 1 0 5 】 (シアンインク C 1 の組成) C. I. ダイレクトイエロー 1 4 4 ; 2. 5 部を C. I. ダイレクトブルー 7 8 ; 3. 5 部に代え、イオン交換水を 8 6. 5 部から 8 5. 5 部に変えた以外はイエローインク Y 1 と同じ組成とした。

(イエローインク Y 2 の組成)

明する。

【インク 1 の作製】以下に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが 0. 2 2 μ m のメンブレンフィルター (商品名 : フロロポアフィルター、住友電工製) にて加圧ろ過し、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの各色インクを得た。インク 1 は、一般的な水溶性染料を色材として使用した。

【 0 1 0 4 】

(ブラックインク B k 1 の組成) C. I. ダイレクトイエロー 1 4 4 ; 2. 5 部を C. I. ダイレクトブラック 1 5 4 ; 3. 5 部に代え、且つアセチレノール E H を除いたこと以外はイエローインク Y 1 と同じ組成とした。

【 0 1 0 6 】 [インク 2 の作製] インク 2 は、下記に示す成分を用い、インク 1 と同様にして作製した。インク 2 には、色材として少なくとも 1 個の C O O H 基又は C O S H 基を有する染料が含有されている。

51

- ・前記、例示化合物 1 で表される染料
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノール E H (川研ファインケミカル製アセチレングリコール E O 付加物)
- ・イオン交換水

【0107】(マゼンタインク M 2 の組成) 染料を、例示化合物 1 ; 2. 5 部から前記例示化合物 1 4 ; 3 部に代え、イオン交換水を 8 6. 5 部から 8 6. 0 部に変えたこと以外はイエローインク Y 2 と同じ組成とした。

(シアンインク C 2 の組成) 染料を、例示化合物 1 ; 2. 5 部から前記例示化合物 2 2 ; 3. 5 部に代え、イオン交換水を 8 6. 5 部から 8 5. 5 部に変えたこと以外はイエローインク Y 2 と同じ組成とした。

(ブラックインク B k 2 の組成) 染料を、例示化合物 1 ; 2. 5 部をから前記例示化合物 3 2 ; 3 部に代え、イオン交換水を 8 6. 5 部から 8 6. 0 部に変えたこと

- ・アルカリ可溶性樹脂水溶液 P - 1 (固形分 2 0 %)
- ・C. I. Pigment Yellow 8 3
- ・トリエチレングリコール
- ・ジエチレングリコール
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル
- ・イソプロピルアルコール
- ・イオン交換水

以上の成分をバッチ式縦型サンドミル (アイメックス製) に仕込み、1 mm 径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ 3 時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ、粗大粒子を除去して、平均粒子径 1 0 0 ミリミクロンのイエロー分散体を得た。得られたイエロー分散体にイオン交換水 1 0 0 部を加えた後、十分に攪拌して pH 9. 5 のイエローインク Y 3 を 30

- ・アルカリ可溶性樹脂水溶液 P - 1 (固形分 2 0 %)
- ・C. I. Pigment Red 1 2 2
- ・グリセリン
- ・イソプロピルアルコール
- ・イオン交換水

得られたマゼンタ分散体の平均粒子径は、1 1 5 ミリミクロンであった。上記マゼンタ分散液に水 1 0 0 部を加え、十分に攪拌して、pH 9. 4 のマゼンタインク M 3 を得た。

【0111】(シアンインク C 3 の作製) 上記イエロー 40

- ・アルカリ可溶性樹脂水溶液 P - 1 (固形分 2 0 %)
- ・C. I. Pigment Blue 1 5 : 3
- ・トリエチレングリコール
- ・ジエチレングリコール
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル
- ・イソプロピルアルコール
- ・イオン交換水

得られたシアン分散体の平均粒子径は 1 2 0 ミリミクロンであった。上記分散液に水 1 0 0 部を加え、十分に攪拌して、pH 9. 2 のシアンインク C 3 を得た。

52

- 2. 5 部
- 1 0 部
- 1 部
- 8 6. 5 部

以外はイエローインク Y 2 と同じ組成とした。

【0108】[インク 3 の作製] インク 3 は、アニオン性化合物と顔料とが含有された顔料インクである。

(イエローインク Y 3 の作製) アルカリ可溶性樹脂 (スチレン-アクリル酸-エチルアクリレート; 酸価 1 6 0、重量平均分子量 8, 0 0 0、固形分 2 0 % の水溶液) を顔料の分散剤として用いて、以下のイエロー分散体を作製した。尚、上記アルカリ可溶性樹脂の中和剤としてはモノエタノールアミンを用いた。

【0109】

- 3 5 部
- 2 4 部
- 1 0 部
- 1 0 部
- 1. 0 部
- 0. 5 部
- 1 3 5 部

得た。

【0110】(マゼンタインク M 3 の作製) 上記イエローインク Y 3 の作製において使用したアルカリ可溶性樹脂水溶液 P - 1 を使用して、下記成分を混合した後、イエローインク Y 3 の作製の場合と同一条件で分散処理を行った。

インク Y 3 の作製において使用したアルカリ可溶性樹脂水溶液 P - 1 を使用して、下記成分を混合した後、イエローインク Y 3 の作製の場合と同一条件で分散処理を行った。

【0112】(ブラックインク B k 3 の組成) 下記成分を混合し、ウォーターバスで 7 0 °C に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。

53

54

- ・ スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体 (酸価 160、重量平均分子量 8,000) 1. 5部
- ・ モノエタノールアミン 1. 2部
- ・ イオン交換水 81. 5部

この溶液にカーボンブラック MCF 88 (三菱化成製) 10部、イソプロピルアルコール 1部を加え、30分間

ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・ 分散機 : サンドグラインダー (五十嵐機械製)
- ・ 粉碎メディア : ジルコニウムビーズ
- ・ 粉碎メディアの充填率 : 50% (体積)
- ・ 粉碎時間 : 3時間

更に遠心分離処理 (12,000rpm、20分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0113】次に、下記成分を混合し、pH9.5のブラックインク Bk3を得た。

- ・ 上記分散液 30部
- ・ グリセリン 10部
- ・ エチレングリコール 5部
- ・ N-メチルピロリドン 5部
- ・ イソプロピルアルコール 2部
- ・ イオン交換水 48部

【0114】〔インク4の作製〕インク4は、インク1で使用したと同様の一般的な水溶性染料と、インク2で使用したと同様の耐水性を向上させた染料とを併有するインクの例である。インク4は、以下に示す成分を混合

溶解した後、ボアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター (商品名: フロロポアフィルター、住友電工製) にて加圧ろ過し、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクを得た。

(イエローインク Y4 の組成)

- ・ C. I. ダイレクトイエロー 144 0. 5部
- ・ 前記、例示化合物 2 2. 0部
- ・ チオジグリコール 10部
- ・ アセチレノール EH (川研ファインケミカル製アセチレングリコール E0 付加物) 1部
- ・ イオン交換水 86. 5部

【0115】(マゼンタインク M4 の組成) C. I. ダイレクトイエロー 144 を C. I. アシッドレッド 35 に代え、染料を例示化合物 2 から前記例示化合物 15 に代えたこと以外はイエローインク Y4 と同じ組成とした。

【0116】(シアンインク C4 の組成) C. I. ダイレクトイエロー 144 ; 0. 5部を C. I. ダイレクトブルー 78 ; 2. 5部に代え、染料を例示化合物 2 ; 2部から前記例示化合物 23 ; 1部に代え、更にイオン交換水を 86. 5部から 85. 5部に変えたこと以外はイエローインク Y4 と同じ組成とした。

【0117】(ブラックインク Bk4 の組成) C. I. ダイレクトイエロー 144 ; 0. 5部を C. I. ダイレクトブラック 154 ; 1. 5部に代え、例示化合物 2 を前記例示化合物 33 に代え、更にアセチレノール EH を除いた以外はイエローインク Y4 と同じ組成とした。

【0118】記録画像の印字

次に上記の様にして得られた液体組成物 A~D 及びインク 1~4 を用いて、キヤノン PPC 用紙に記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図 4 に示したものと同様のものを用い、図 7 に示した 5 つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。尚、ここで用いた記録ヘッドは、360dpi の記録密度を有し、駆動周波数は 5kHz とした。又、1ドット当たりの吐出量は、イエロー、マゼンタ、シアンの各インク及び液体組成物については 40pl/dot のヘッドを使用した。又、ブラックのインクについては、色材として染料を使用した場合には 80pl/dot のヘッドを、色材として顔料を使用した場合には 60pl/dot のヘッドを使用した。下記表 1 に記した様に、液体組成物の付与方法、インクの種類、液体組成物の種類及び両者の印字順の組み合わせをそれぞれ変えて、実施例 1~117 及び比較例 1~4 の印字を行った。

【0119】表 1-1 実施例の構成

55

56

実施例	液体組成物の付与方法	インクの種類	液体組成物の種類	液体組成物とインクの付与する順序
1	a	1	A	液体組成物を先に付与
2				液体組成物を後に付与
3			B	液体組成物を先に付与
4				液体組成物を後に付与
5			C	液体組成物を先に付与
6				液体組成物を後に付与
7		2	A	液体組成物を先に付与
8				液体組成物を後に付与
9			B	液体組成物を先に付与
10				液体組成物を後に付与
11			C	液体組成物を先に付与
12				液体組成物を後に付与
13		3	A	液体組成物を先に付与
14				液体組成物を後に付与
15			B	液体組成物を先に付与
16				液体組成物を後に付与
17			C	液体組成物を先に付与
18				液体組成物を後に付与
19		4	A	液体組成物を先に付与
20				液体組成物を後に付与
21			B	液体組成物を先に付与
22				液体組成物を後に付与
23			C	液体組成物を先に付与
24				液体組成物を後に付与

【 0 1 2 0 】 表 1 - 2 実施例の構成

実施例	液体組成物の付与方法	インクの種類	液体組成物の種類	液体組成物とインクの付与順序
25	b	1	A	液体組成物を先に付与
26				液体組成物を後に付与
27			B	液体組成物を先に付与
28				液体組成物を後に付与
29			C	液体組成物を先に付与
30				液体組成物を後に付与
31		2	A	液体組成物を先に付与
32				液体組成物を後に付与
33			B	液体組成物を先に付与
34				液体組成物を後に付与
35			C	液体組成物を先に付与
36				液体組成物を後に付与
37		3	A	液体組成物を先に付与
38				液体組成物を後に付与
39			B	液体組成物を先に付与
40				液体組成物を後に付与
41			C	液体組成物を先に付与
42				液体組成物を後に付与
43		4	A	液体組成物を先に付与
44				液体組成物を後に付与
45			B	液体組成物を先に付与
46				液体組成物を後に付与
47			C	液体組成物を先に付与
48				液体組成物を後に付与

【 0 1 2 1 】 表 1 - 3 実施例の構成

57

58

実施例	液体組成物の付与方法	インクの種類	液体組成物の種類	液体組成物とインクの付与順序
49	c	1	A	液体組成物を先に付与
50				液体組成物を後に付与
51			B	液体組成物を先に付与
52				液体組成物を後に付与
53			C	液体組成物を先に付与
54				液体組成物を後に付与
55		2	A	液体組成物を先に付与
56				液体組成物を後に付与
57			B	液体組成物を先に付与
58				液体組成物を後に付与
59			C	液体組成物を先に付与
60				液体組成物を後に付与
61		3	A	液体組成物を先に付与
62				液体組成物を後に付与
63			B	液体組成物を先に付与
64				液体組成物を後に付与
65			C	液体組成物を先に付与
66				液体組成物を後に付与
67		4	A	液体組成物を先に付与
68				液体組成物を後に付与
69			B	液体組成物を先に付与
70				液体組成物を後に付与
71			C	液体組成物を先に付与
72				液体組成物を後に付与

【 0 1 2 2 】 表 1 - 4 . 実施例の構成

59

60

実施例	液体組成物の付与方法	インクの種類	液体組成物の種類	液体組成物とインクの付与順序
73	a	1	A	インク ↓ 液体組成物 ↓ インク
74			B	
75			C	
76		2	A	
77			B	
78			C	
79		3	A	
80			B	
81			C	
82		4	A	
83			B	
84			C	
85	b	1	A	インク ↓ 液体組成物 ↓ インク
86			B	
87			C	
88		2	A	
89			B	
90			C	
91		3	A	
92			B	
93			C	
94		4	A	
95			B	
96			C	
97	c	1	A	インク ↓ 液体組成物 ↓ インク
98			B	
99			C	
100		2	A	
101			B	
102			C	
103		3	A	
104			B	
105			C	
106		4	A	
107			B	
108			C	

【 0 1 2 3 】 表 1 - 5 実施例及び比較例の構成

実施例	液体組成物の付与方法	インクの種類	液体組成物の種類	液体組成物とインクの付与順序
109	c	2	D	液体組成物を先に付与
110				液体組成物を後に付与
111				インク⇒液体組成物⇒インク
112		3		液体組成物を先に付与
113				液体組成物を後に付与
114				インク⇒液体組成物⇒インク
115		4		液体組成物を先に付与
116				液体組成物を後に付与
117				インク⇒液体組成物⇒インク
比較例	液体組成物の付与方法	インクの種類	液体組成物の種類	液体組成物とインクの付与順序
1	付与しない	1	—	—
2		2		—
3		3		—
4		4		—

【 0 1 2 4 】 ※上記表 1 の説明

1. 液体組成物の付与方法

a : 液体組成物を付与する画素数がインクの画素数の 8

50 0 % である。



61

b : 液体組成物の吐出量がカラーインクの 1 / 2 である  
(吐出量が、液体組成物 = 20 pl、カラーインク = 40 pl、ブラックインク = 80 pl)

c (条件 a + b) : 液体組成物を付与する画素数がインクの画素数の 50 % で、且つ液体組成物の吐出量がカラーインクの 1 / 2 である。

d : 液体組成物とインクの付与量の比が 1 : 1 (インクの画素に対して 100 % duty で、液体組成物を打ち込む) である。

付与しない : 液体組成物を付与せずインクのみにて記録画像を形成した。

【0125】2. インクの種類 : インク中の色材が下記の通り。

1 : [インク 1 の作製] で既述した染料

2 : [インク 2 の作製] で既述した染料

3 : [インク 3 の作製] で既述した染料

4 : [インク 4 の作製] で既述した染料

3. 液体組成物 (中のカチオン性物質) の種類

A : 高分子量のカチオン性化合物のみ。分子量は、約 1 万。

B : 分子量分布を 2 つもち、高分子量のカチオン性化合物の分子量は 2,000。

C : 分子量分布を 2 つもち、高分子量のカチオン性化合物の分子量は 8,500。

D : 低分子量のカチオン性化合物のみ。

#### 【0126】記録画像の評価

実施例 1 ~ 実施例 117 及び比較例 1 ~ 4 で得られた夫々の記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

##### 1) ベタ均一性

ベタ画像を液体組成物とブラックのインクで形成し、その画像の均一性を目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

○ ; ベタ画像において、スジムラや白抜けが無く、均一性が良好である。

× ; ベタ画像において、スジムラや白抜けが見え、均一性が良好でない。

##### 【0127】2) 画像濃度

ベタ画像を液体組成物とブラックのインクとを用いて形成し、12 時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベス RD915 (マクベス社製) にて測定した。評価基準は以下の通りである。

◎ ; 反射濃度が、1.30 以上

○ ; 反射濃度が、1.25 以上 1.30 未満

62

△ ; 反射濃度が、1.15 以上 1.25 未満

× ; 反射濃度が、1.15 未満

##### 【0128】3) 定着性

液体組成物とイエロー及びマゼンタインクとを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり地汚れが発生しなくなるまでの時間を、記録の終了時を時間ゼロとしてこれを基準に測定し、定着性の尺度とした。評価基準は、以下の通りである。

◎ ; 定着性が 20 秒未満

○ ; 定着性が 20 秒以上 30 秒未満

△ ; 定着性が 30 秒以上 40 秒未満

× ; 定着性が 40 秒以上

##### 【0129】4) 文字品位

液体組成物とブラックのインクとを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングがほとんど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては×とした。

##### 20 【0130】5) プリーディング

キヤノン製カラーバブルジェットプリンター BJC-820J (商品名) の印字モード E (1 Pass、片方向印字) と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のインクのベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのプリーディングの程度を目視により観察した。プリーディングがほとんど発生していないものを◎とし、プリーディングがやや発生しているが実用上問題ないレベルにあるものを○とし、それ以下のレベルのものは×とした。

##### 30 【0131】6) 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のインクのベタ画像及び英数文字を印字して 1 時間放置した後、水温 20℃ の水道水中へ 10 秒間浸漬した。その後、水中から取り出し、そのまま風乾し、これを耐水性試験とした。耐水性試験前の画像濃度 (OD 値) と耐水性試験後の OD 値から、耐水性試験後の残存 OD 率を求め、それを百分率で表わして耐水性の尺度とした。尚、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のインクのうち、耐水性の最も低いものを耐水性評価結果とした。評価基準は、以下の通りである。

◎ ; 残存 OD 率が 90 % 以上

○ ; 残存 OD 率が 80 % 以上 90 % 未満

× ; 残存 OD 率が 80 % 未満

##### 【0132】表 2-1 評価結果

40

63

64

実施例	ベタ均一性	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
1	○	◎	△	◎	○	◎
2	○	◎	△	◎	○	◎
3	○	◎	◎	◎	◎	◎
4	○	◎	◎	◎	◎	◎
5	○	◎	◎	◎	◎	◎
6	○	◎	◎	◎	◎	◎
7	○	○	△	◎	○	◎
8	○	○	△	◎	○	◎
9	○	○	◎	◎	◎	◎
10	○	○	◎	◎	◎	◎
11	○	○	◎	◎	◎	◎
12	○	○	◎	◎	◎	◎
13	○	◎	△	◎	○	◎
14	○	◎	△	◎	○	◎
15	○	◎	◎	◎	◎	◎
16	○	◎	◎	◎	◎	◎
17	○	◎	◎	◎	◎	◎
18	○	◎	◎	◎	◎	◎
19	○	◎	△	◎	○	◎
20	○	◎	△	◎	○	◎
21	○	◎	◎	◎	◎	◎
22	○	◎	◎	◎	◎	◎
23	○	◎	◎	◎	◎	◎
24	○	◎	◎	◎	◎	◎
25	○	◎	△	◎	○	◎
26	○	◎	△	◎	○	◎
27	○	◎	◎	◎	◎	◎
28	○	◎	◎	◎	◎	◎
29	○	◎	◎	◎	◎	◎
30	○	◎	◎	◎	◎	◎
31	○	○	△	◎	○	◎
32	○	○	△	◎	○	◎
33	○	○	◎	◎	◎	◎
34	○	○	◎	◎	◎	◎
35	○	○	◎	◎	◎	◎
36	○	○	◎	◎	◎	◎

65

66

実施例	ベタ均一性	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
37	○	◎	△	◎	○	◎
38	○	◎	△	◎	○	◎
39	○	◎	◎	◎	◎	◎
40	○	◎	◎	◎	◎	◎
41	○	◎	◎	◎	◎	◎
42	○	◎	◎	◎	◎	◎
43	○	◎	△	◎	○	◎
44	○	◎	△	◎	○	◎
45	○	◎	◎	◎	◎	◎
46	○	◎	◎	◎	◎	◎
47	○	◎	◎	◎	◎	◎
48	○	◎	◎	◎	◎	◎
49	○	◎	△	◎	○	◎
50	○	◎	△	◎	○	◎
51	○	◎	◎	◎	◎	◎
52	○	◎	◎	◎	◎	◎
53	○	◎	◎	◎	◎	◎
54	○	◎	◎	◎	◎	◎
55	○	○	△	◎	○	◎
56	○	○	△	◎	○	◎
57	○	○	◎	◎	◎	◎
58	○	○	◎	◎	◎	◎
59	○	○	◎	◎	◎	◎
60	○	○	◎	◎	◎	◎
61	○	◎	△	◎	○	◎
62	○	◎	△	◎	○	◎
63	○	◎	◎	◎	◎	◎
64	○	◎	◎	◎	◎	◎
65	○	◎	◎	◎	◎	◎
66	○	◎	◎	◎	◎	◎
67	○	◎	△	◎	○	◎
68	○	◎	△	◎	○	◎
69	○	◎	◎	◎	◎	◎
70	○	◎	◎	◎	◎	◎
71	○	◎	◎	◎	◎	◎
72	○	◎	◎	◎	◎	◎

67

68

実施例	ベタ均一性	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
73	○	◎	△	◎	○	◎
74	○	◎	◎	◎	◎	◎
75	○	◎	◎	◎	◎	◎
76	○	◎	△	◎	○	◎
77	○	◎	◎	◎	◎	◎
78	○	◎	◎	◎	◎	◎
79	○	◎	△	◎	○	◎
80	○	◎	◎	◎	◎	◎
81	○	◎	◎	◎	◎	◎
82	○	◎	△	◎	○	◎
83	○	◎	◎	◎	◎	◎
84	○	◎	◎	◎	◎	◎
85	○	◎	△	◎	○	◎
86	○	◎	◎	◎	◎	◎
87	○	◎	◎	◎	◎	◎
88	○	◎	△	◎	○	◎
89	○	◎	◎	◎	◎	◎
90	○	◎	◎	◎	◎	◎
91	○	◎	△	◎	○	◎
92	○	◎	◎	◎	◎	◎
93	○	◎	◎	◎	◎	◎
94	○	◎	△	◎	○	◎
95	○	◎	◎	◎	◎	◎
96	○	◎	◎	◎	◎	◎
97	○	◎	△	◎	○	◎
98	○	◎	◎	◎	◎	◎
99	○	◎	◎	◎	◎	◎
100	○	◎	△	◎	○	◎
101	○	◎	◎	◎	◎	◎
102	○	◎	◎	◎	◎	◎
103	○	◎	△	◎	○	◎
104	○	◎	◎	◎	◎	◎
105	○	◎	◎	◎	◎	◎
106	○	◎	△	◎	○	◎
107	○	◎	◎	◎	◎	◎
108	○	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 3 5 】 表 2 - 4 評価結果

実施例	ベタ均一性	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
109	○	○	◎	○	○	○
110	○	○	◎	○	○	○
111	○	◎	◎	○	○	○
112	○	◎	◎	○	○	◎
113	○	◎	◎	○	○	◎
114	○	◎	◎	○	○	◎
115	○	◎	◎	○	○	○
116	○	◎	◎	○	○	○
117	○	◎	◎	○	○	○
比較例	ベタ均一性	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
1	○	○	○	◎	×	×
2	○	○	○	◎	×	○
3	○	○	○	◎	×	◎
4	○	○	○	◎	×	○

【 0 1 3 6 】 上記の表 2 から明らかな様に、被記録媒体上でインクと液体組成物を共存させずにインクのみで記録を行った比較例の場合は、特に、ブリーディングに劣

っていた。

【 0 1 3 7 】

【 発明の効果 】 以上の如く、本発明によれば、良好な定

着性と印字品位の両立が可能となり、十分な画像濃度を有し、バタ画像の均一性の高い記録画像が提供される。更に、本発明によれば、ブリーディングが起こらず、色再現性が良好であり、高精細なカラー画像が得られ、且つ耐水性の完全な記録画像が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図 4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】記録ユニットの斜視図である。

【図 7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図 8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図 9】液体組成物を付与する画素数をインクを付与する画素数の 50% にした場合の、4×4 のインクの画像形成領域における液体組成物を付与する領域について図式的に示す図である。

【符号の説明】

- 13 : ヘッド  
14 : インク溝  
15、28 : 発熱ヘッド  
16 : 保護膜  
17-1、17-2 : アルミニウム電極  
18 : 発熱抵抗体層

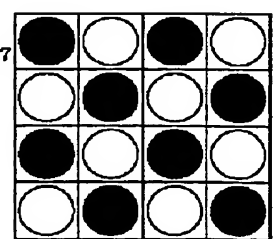
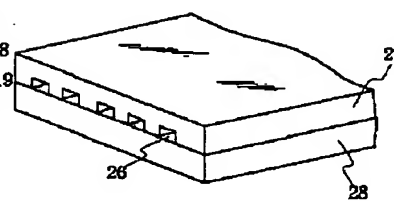
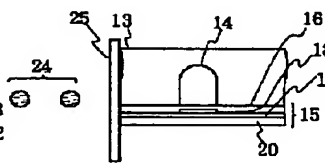
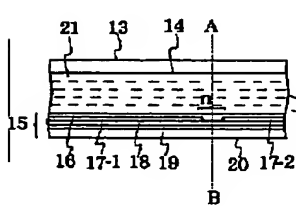
- 19 : 蓄熱層  
20 : 基板  
21 : インク  
22 : 吐出オリフィス (微細孔)  
23 : メニスカス  
24 : インク小滴  
25 : 被記録材  
26 : マルチ溝  
27 : ガラス板  
40 : インク袋  
42 : ゴム製の栓  
44 : インク吸収体  
45 : インクカートリッジ  
51 : 給紙部  
52 : 紙送りローラー  
53 : 排紙ローラー  
61 : ブレード  
62 : キャップ  
63 : インク吸収体  
64 : 吐出回復部  
65 : 記録ヘッド  
66 : キャリッジ  
67 : ガイド軸  
68 : モーター  
69 : ベルト  
70 : 記録ユニット  
71 : ヘッド部  
72 : 大気連通口  
81、82、83、84 : インクを吐出するヘッド  
85 : 液体組成物を吐出するヘッド

【図 1】

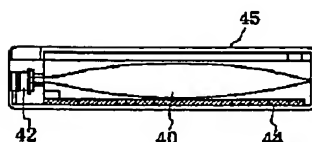
【図 2】

【図 3】

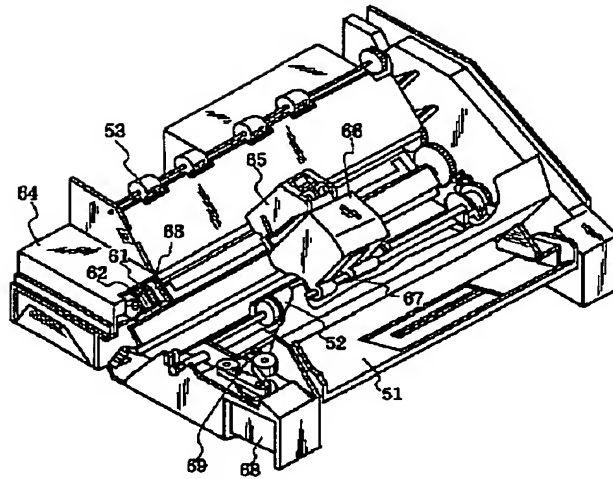
【図 9】



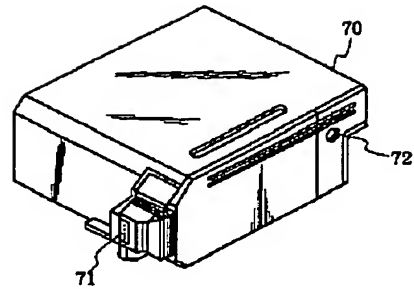
【図 5】



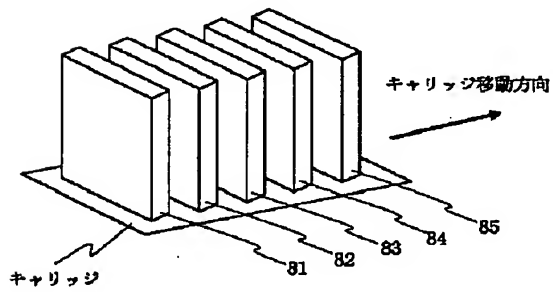
【図 4】



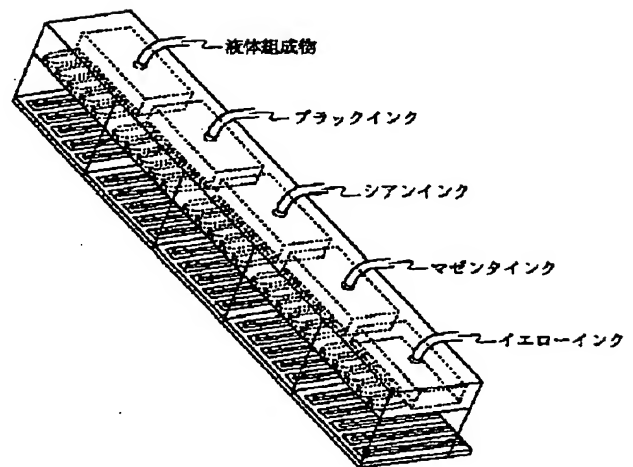
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72) 発明者 倉林 豊  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内